



Saltillo, Coahuila a 13 de diciembre de 2018

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

Coordinación de Posgrado
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **SAILYN MONTERO PERALTA** titulado Efecto de la modificación química del almidón sobre la miscibilidad de mezclas de ácido poliláctico/almidón modificado termoplástico el cual fue presentado el día 13 de diciembre de 2018, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES

Dr. Eduardo Ramírez Vargas
Presidente

Dr. Saúl Sánchez Valdés
Secretario

Dr. Claude St. Thomas
Vocal


Vo. Bo. del Asesor

Dr. Francisco Javier Rodríguez González

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: SAILYN MONTERO PERALTA

FIRMA 

TITULO: Efecto de la modificación química del almidón sobre la miscibilidad de mezclas de ácido poliláctico/almidón modificado termoplástico.

ASESOR: Dr. Francisco Javier Rodríguez González FIRMA




El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 13 de Diciembre de 2018


Sello de la Institución



Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Efecto de la modificación química del almidón sobre la miscibilidad de mezclas de ácido poliláctico/almidón modificado termoplástico

Presentada por:

SAILYN MONTERO PERALTA

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros


Asesorada por:

Dr. Francisco Javier Rodríguez González


SINODALES



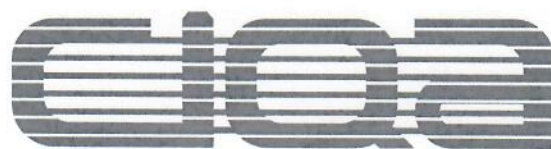
Dr. Eduardo Ramírez Vargas
Presidente



Dr. Saúl Sánchez Valdés
Secretario



Dr. Claude St. Thomas
Vocal



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Efecto de la modificación química del almidón sobre la miscibilidad de
mezclas de ácido poliláctico/almidón modificado termoplástico**

Presentada por:

SAILYN MONTERO PERALTA

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dr. Francisco Javier Rodríguez González

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 13 de diciembre de 2018

SAILYN MONTERO PERALTA

Nombre y Firma

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Sailyn Montero Peralta', written in a cursive style.

Centro de Investigación en Química Aplicada
Programa de maestría en Tecnología de Polímeros



TESIS

Efecto de la modificación química del almidón sobre la miscibilidad de mezclas de ácido poliláctico/almidón modificado termoplástico.

Presenta:

Sailyn Montero Peralta

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesores:

Dr. Francisco Rodríguez González

Saltillo, Coahuila

agosto de 2018

A mi familia en Cuba que a pesar de la distancia siempre confió en mí, en especial a mi segunda mamá (mi Tía), mis abuelos y mis Padres.

Agradecimientos

- ✓ *Al Centro de Investigación en Química Aplicada por abrirme sus puertas y superarme más personal y profesionalmente.*
- ✓ *A mi familia por apoyarme desde la distancia.*
- ✓ *A mi asesor Francisco Rodríguez, sin él no lo hubiese logrado, por su dedicación y esfuerzo.*
- ✓ *A todos los técnicos de laboratorios así como los técnicos de caracterización.*
- ✓ *A todos mis amigos y compañeros que de una forma u otra pusieron un granito de arena para lograr el éxito. A mis amigos cubanos que me han acompañado desde el principio, en especial a Yamila que me ha ayudado desde Cuba y ha estado presente en todo el proceso de tesis.*

A todos muchas gracias.

Contenido

INTRODUCCIÓN	1
1- Antecedentes	3
1.1- Almidón nativo:	3
1.1.1- Gránulo de almidón	5
1.2- Almidón modificado.	6
1.2.1- Almidón Acetilado:	6
1.3- Plastificación del almidón.	8
1.4- Mezcla de Almidón con otros Polímeros.	9
1.4.1- Mezcla de PLA/ATP	9
1.4.2- Ejemplos de mezclas de PLA/AMTP	10
1.5- Ácido poliláctico	13
Objetivo General	17
Objetivos Particulares	17
2- Materiales y Métodos	18
2.1- Materiales utilizados	18
2.2- Metodología	18
2.2.1- Acetilación.....	18
2.2.2- Preparación del ATP	19
2.2.3- Mezcla del PLA/ATP o AMTP	19
2.2.4- Preparación de Probetas	19
2.3- Caracterización	20
2.3.1- Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier y Refractividad Total Atenuada.....	20
2.3.2- Determinación del % de acetilación (%Ac) y el grado de Sustitución. (DS).....	20
2.3.3- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	21
2.3.4- Microscopía electrónica de barrido (SEM)	21
2.3.5- Propiedades mecánicas (Tensión)	21
3- Resultados y Discusión	22
3.1- Evaluación del Grado de sustitución	22
3.2- Plastificación del Almidón	24
3.3.1- Miscibilidad de las mezclas de PLA/ATP y PLA/AMTP.	26
3.3.2- Transparencia.....	29
3.3.3- Morfología de mezclas PLA/ATP y PLA/AMTP.	30
3.4- Pruebas mecánicas	31
Conclusiones	35



Índice



<i>Bibliografía</i>	37
<i>Anexos</i>	45

<i>Figura 1. Segmento de la estructura de la amilosa.</i>	<i>4</i>
<i>Figura 2. Segmento de la estructura de la amilopectina.</i>	<i>5</i>
<i>Figura 3. Estructura del gránulo de almidón (26).</i>	<i>5</i>
<i>Figura 4. Reacción de acetilación del ácido acético.</i>	<i>7</i>
<i>Figura 5. Estructura Química del Glicerol.</i>	<i>9</i>
<i>Figura 6. Esquema de las etapas de procesamiento de la mezcla de PLA/AMTP.</i>	<i>10</i>
<i>Figura 7. Películas obtenidas en prensas a partir de mezclas de PLA/AMTP.</i>	<i>11</i>
<i>Figura 8. Películas obtenidas en prensas a partir de mezclas de PLA/AMTP.</i>	<i>11</i>
<i>Figura 9. Influencia de la concentración de ATP en la morfología de PE1/ATP29. a) 30% en peso del ATP b) 41% en peso de ATP c) 49% en peso de ATP. Micrografía a 10mm.</i>	<i>12</i>
<i>Figura 10. Morfologías de mezclas para mezclas con y sin la adición de la mezcla MA / L101.</i>	<i>13</i>
<i>Figura 11. Estructura del PLA y su monómero ácido láctico L y D. Adaptado de (73).</i>	<i>15</i>
<i>Figura 12. Espectros de FTIR de los almidones acetilados, incluido el almidón comercial, en comparación con el almidón nativo.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 13. Termograma de DSC del ATP.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 14. Termograma de DSC del PLA.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 15. Termogramas de DSC de las Mezclas de PLA/ATP y PLA/AMTP.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 16. Probetas obtenidas mediante Moldeo por inyección.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 17. Micrografías de SEM de las mezclas de PLA/ATP y PLA/AMTP. A) PLA/ATP, B) PLA/AMTP005, C) PLA/AMTP053, D) PLA/AMTP085, E) PLA/AMTP06 (Comercial).</i>	<i>31</i>
<i>Figura 18. Gráfico de Esfuerzo & Deformación de las distintas muestras.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 19. Gráfico de comparación de Módulos entre las distintas muestras.</i>	<i>34</i>

- ✓ PLA: Ácido Poliláctico
- ✓ ATP: Almidón Termoplástico
- ✓ DS: Grado de sustitución
- ✓ Tg: Temperatura de Transición Vítrea
- ✓ Tm: Temperatura de Fusión
- ✓ Tc: Temperatura de cristalización
- ✓ % Ac: Porcentaje de Acetilación
- ✓ PLA/ATP: Mezcla de ácido poliláctico y almidón termoplástico
- ✓ PLA/AMTP: Mezcla de ácido poliláctico y almidón termoplástico modificado
- ✓ PLA/AMTP005: Mezcla de ácido poliláctico y almidón termoplástico modificado con un grado de sustitución de 0.05
- ✓ PLA/AMTP05: Mezcla de ácido poliláctico y almidón termoplástico modificado con un grado de sustitución de 0.5
- ✓ PLA/AMTP06 (Comercial): Mezcla de ácido poliláctico y almidón termoplástico modificado con un grado de sustitución de 0.6
- ✓ PLA/AMTP08: Mezcla de ácido poliláctico y almidón termoplástico modificado con un grado de sustitución de 0.8

Resumen

En este trabajo se modificó el almidón granular mediante acetilación, donde se obtuvieron 9 experimentos. Estos almidones modificados se plastificaron con glicerina por un método convencional y se realizaron mezclas de PLA/ATP (Ácido Poliláctico/Almidón Termoplástico) y PLA/AMTP (Ácido Poliláctico/Almidón Termoplástico Modificado) en un solo paso de extrusión. Para obtener el valor cuantitativo del DS (Grado de Sustitución) se realizó la titulación de los almidones acetilados. Para ver el grado de miscibilidad se realizaron pruebas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y mediante transparencia, donde se observó que las mezclas de mayor DS son las que presentaron miscibilidad y al mismo tiempo mayor transparencia. Para ver los desempeños de las propiedades mecánicas se realizaron pruebas de Tensión, las cuales muestran que a mayor DS mejor adhesión interfacial y mayor Módulo de Young. El valor de módulo del PLA es de $\sim 139 \text{ kgf/mm}^2$. Con la incorporación del ATP y el AMTP al PLA estos valores disminuyen de 95 a 100 kgf/mm^2 , este comportamiento alejado a los del PLA son solo en los AMTP con DS de 0.005 y 0.53, significa que se vuelven un material más suave. A medida que aumentan el DS, como en las mezclas de PLA/AMTP06 y PLA/AMTP085, los valores del Módulo de Young aumentan y se acercan al valor del PLA, estos valores son 121 y 136 kgf/mm^2 respectivamente.

INTRODUCCIÓN

El almidón es una alternativa promisoriosa a la contaminación producida por los plásticos sintéticos (1). Este es un biopolímero renovable, derivado de la α -D-glucosa, constituido por amilosa, un polímero lineal y la amilopectina, un polímero ramificado (2). Los gránulos de almidón pueden sufrir una depolimerización interna de la amilosa y de la amilopectina al aplicar suficiente calor. Mediante el proceso de extrusión, las condiciones de alta temperatura, presión y cizalla producida por la velocidad del tornillo hacen que el almidón se convierta en un termoplástico por la deestructuración de los gránulos en presencia de agua y plastificantes (4). Existe mucho interés en la utilización de almidón termoplástico (ATP) en el desarrollo de plásticos biodegradables, como bolsas desechables, recipientes, vasos, cucharas, tenedores, cuchillos y bolsas para la basura (5). La rigidez y fragilidad debido a factores como su higroscopicidad (6); la paulatina reorganización de las cadenas poliméricas de amilosa y amilopectina debida a la retrogradación del material (7); el aumento y relajación del volumen libre (8), la baja miscibilidad de amilosa y amilopectina en el plastificante. Factores estos que pueden llegar a generar separación de fases entre cadenas poliméricas y plastificantes (9).

La mezcla de ácido poliláctico (PLA) y ATP, ha llamado recientemente la atención de los científicos, al existir la posibilidad de obtener nuevos materiales más económicos y amigables con el medio ambiente (10). Sin embargo, ambos polímeros son inmiscibles entre sí, por lo que se originan fases que finalmente resultan en un material con propiedades más pobres que aquellas de los polímeros originales (11).

Trabajo reciente ha demostrado que se puede desarrollar una miscibilidad del sistema PLA/ATP utilizando un acetato de almidón comercial (11). El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la modificación química del almidón sobre la miscibilidad de mezclas de PLA/almidón modificado termoplástico (AMTP).

Antecedentes

1- Antecedentes

1.1- Almidón nativo:

El almidón es un polímero natural biodegradable y biocompatible, el cual existe como producto principal de almacenamiento de hidratos de carbono en todas las plantas que contienen clorofila, siendo después de la celulosa el segundo hidrato de carbono más abundante en la biósfera. El contenido de almidón varía según la fuente de obtención, siendo las principales fuentes los cereales (maíz, arroz y trigo) con un contenido aproximado de 30-80%, en leguminosas (frijol, chícharo, haba) un 25-50% y en tubérculos (papa, tapioca y yuca) representa un 60-90% de la masa seca (12). El almidón es un polímero de carbohidratos que consta de unidades de glucosa de extremo a extremo formando cadenas poliméricas.

Este posee la característica de ser la reserva de carbohidratos de las plantas, es insoluble en agua fría y generalmente está depositado como diminutos gránulos de tamaño entre 1 a 100 micrómetros (15). La mayoría de los almidones en su estructura glucosídica está conformada por 20% de amilosa, y el restante 80% de amilopectina (13).

La amilosa, como se observa en la *Figura 1*, es un polímero lineal de unidades de glucosa unidas por enlaces α (1-4), en el cual algunos enlaces α (1-6) pueden estar presentes, esta molécula no es soluble en agua (14). Tiene pesos moleculares de hasta un millón y puede adquirir una conformación tridimensional helicoidal, en la que cada vuelta de hélice consta de seis moléculas de glucosa. La abundancia de hidroxilos debería otorgar propiedades hidrofílicas al polímero, impartándole afinidad por el agua. Sin embargo, debido a su linealidad, los polímeros de la amilosa tienden a agruparse muy estrechamente en forma paralela mediante la formación de puentes de hidrógeno entre los hidroxilos de los polímeros adyacentes reduciendo así su afinidad por el agua (15). En general, la estructura lineal de la amilosa favorece la formación de películas fuertes. Este fenómeno de asociación intermolecular entre las moléculas de amilosa es comúnmente llamado retrogradación (16).

Antecedentes

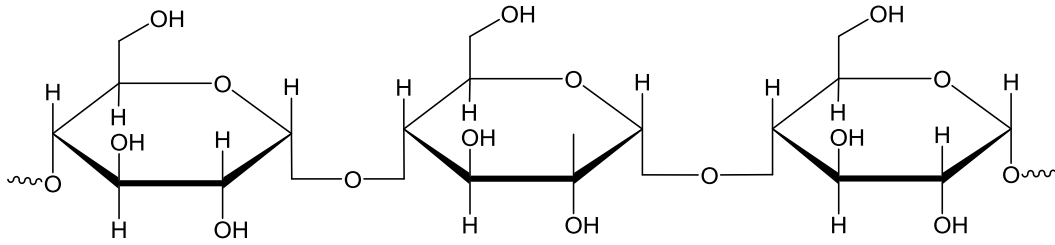


Figura 1. Segmento de la estructura de la amilosa.

Por otra parte, la amilopectina (**Figura 2**) es un polímero ramificado de unidades de glucosa unidas en un 94-96% por enlaces α (1-4) y en un 4-6% con uniones α (1-6). Dichas ramificaciones se localizan aproximadamente a cada 15-25 unidades de glucosa. El peso molecular es del orden de 10^8 . Las ramificaciones de las moléculas de amilopectina están en forma de racimos. La mayoría de las ramificaciones están como cadenas de doble hélices ordenadas de forma paralelas (17). El gran tamaño y naturaleza ramificada de la amilopectina reduce la movilidad de los polímeros e interfiere su tendencia a orientarse muy estrechamente para permitir niveles significantes de enlaces de hidrógeno. Como resultado, las soluciones acuosas de amilopectina se caracterizan por su claridad y estabilidad como medida de la resistencia a gelificarse durante el almacenamiento. La amilopectina en sus estructuras lineales puede formar también complejos; pero como estas partes lineales son cortas, las hélices que se forman son cortas y solo se pueden introducir moléculas pequeñas dentro de ellas. Las cadenas lineales de los dos polímeros pueden formar hélices con seis moléculas de glucosa por cada ciclo. En el caso de la amilopectina, los enlaces α -D-(1 \rightarrow 6) son puntos de ruptura donde pueden formarse hélices cortas únicamente con las partes lineales de la molécula. En cambio, con la amilosa se forman hélices constituidas por 120 moléculas de glucosa (18).

Antecedentes

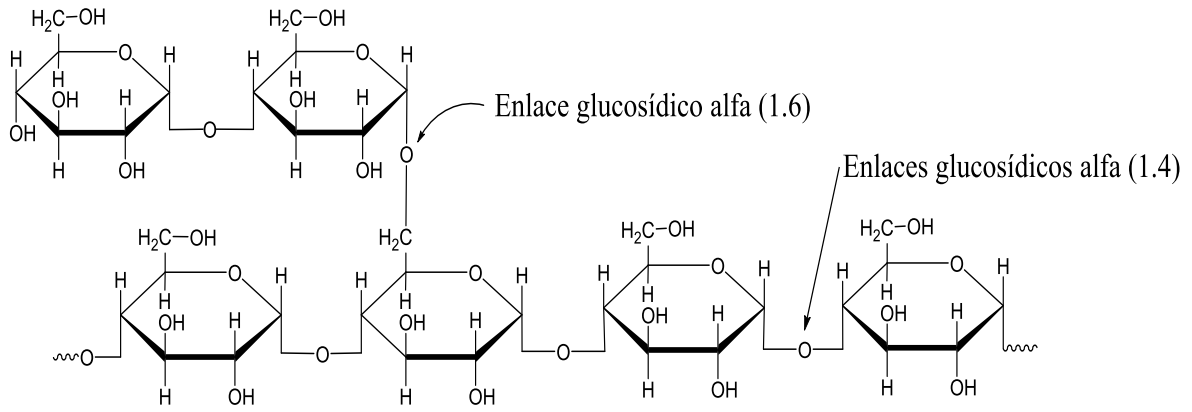


Figura 2. Segmento de la estructura de la amilopectina.

1.1.1- Gránulo de almidón

Debido a que la amilopectina es el componente más abundante en el almidón de este polímero depende que el granulo presente las siguientes características (19,20).

- 1) Una estructura organizada en forma de anillos; las moléculas de amilopectina se alinean a lo largo de un eje imaginario que se extiende desde el hilio (punto de origen) del gránulo hasta el exterior del mismo.
- 2) La región cristalina está formada por cadenas de amilopectina estructuradas en racimos, mientras que la región amorfa está formada por puntos ramificados entre la amilopectina y la amilosa, **Figura 3**.

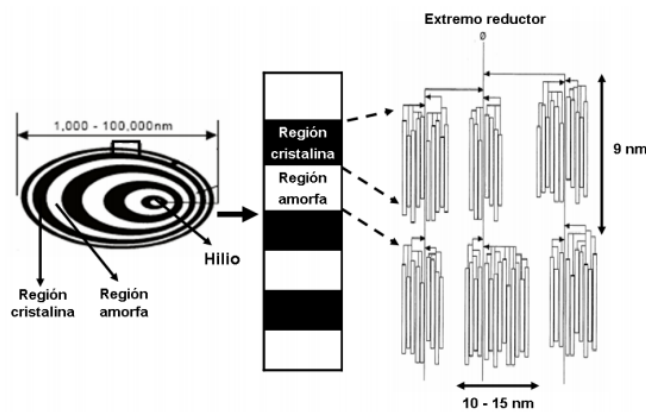


Figura 3. Estructura del gránulo de almidón (21).

Antecedentes

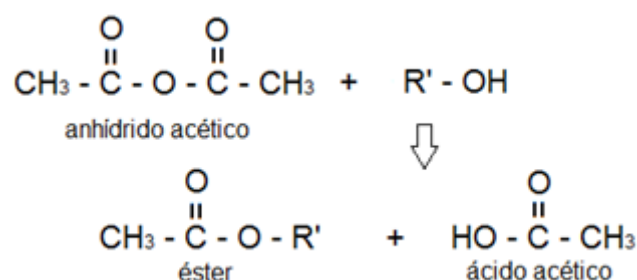
1.2- Almidón modificado.

El almidón constituye la principal reserva alimenticia para la dieta humana y puede tener diversas aplicaciones en la elaboración de muchos productos industriales. Sin embargo, los almidones en su estado nativo presentan limitaciones que reducen su potencial de uso. Estas limitaciones se deben a su baja resistencia al esfuerzo de corte durante el mezclado, baja estabilidad térmica, además de presentar alta absorción de agua (22).

Se pueden realizar numerosas modificaciones químicas al almidón para impartirle propiedades útiles en aplicaciones específicas como en la industria de papel, la elaboración de textiles, la formulación de alimentos y en la elaboración de películas o empaques biodegradables (23, 24). El almidón modificado es un aditivo ampliamente utilizado en la industria de alimentos por su versatilidad al permitir otorgar características a prácticamente todos los segmentos del mercado (25, 26). La modificación química del almidón está directamente relacionada con las reacciones de los grupos hidroxilo del polímero de almidón. Reacciones vía éter, formación de ésteres, oxidación, son algunas modificaciones químicas aplicables al almidón. En este contexto la acetilación corresponde a una modificación de sustitución, específicamente de esterificación (27). La acetilación es un tipo de modificación química, la cual consiste en la esterificación de los polímeros de almidón con grupos acetilo (28). Los almidones acetilados presentan mejores propiedades sobre los almidones nativos y se han utilizado para impartir estabilidad y resistencia a la retrogradación (29).

1.2.1- Almidón Acetilado:

La **Figura 4** muestra la reacción que se lleva a cabo en el ácido acético en la cual se elimina el agua, posteriormente se forma anhídrido acético, este reacciona con cualquier grupo hidroxilo del almidón para formar los grupos éster y ácido acético. Que a su vez el ácido acético hidroliza más poliésteres.



Antecedentes

Figura 4. Reacción de acetilación del ácido acético.

La acetilación es uno de los métodos más comúnmente usado para la estabilización del almidón. Este tipo de modificación se obtiene por la esterificación del almidón nativo con reactivos tales como anhídrido acético (AnAc), acetato de vinilo o ácido acético, que implica la introducción de un grupo acetilo en la cadena principal de almidón polimérico (29). La extensión de la acetilación se clasifica en función del grado de sustitución (DS) en bajo y alto. El (DS) está relacionado con la modificación química e indica el promedio del número de sustituciones por unidad de anhidroglucosa en el almidón. El máximo grado de sustitución (DS) es 3 debido a que se presentan tres grupos hidroxilos disponibles por unidad de anhidroglucosa (29).

Los almidones acetilados con bajo DS (<0.1) se usan comúnmente en la industria alimentaria ya que confieren consistencia, textura y estabilidad. Almidones con alto DS (>1.0) se utilizan como sustitutos celulósicos de acetato termoplásticos (30,36). Recientemente, se sugirieron acetatos de almidón (con DS bajo y alto) para el uso de materiales biodegradables en el envasado de alimentos y diversas aplicaciones farmacéuticas (31, 35).

En la reacción de acetilación del almidón, en medio básico, se mantienen constantes algunos parámetros como son el pH (se ajusta a 8.0-8.4 durante la reacción y luego de terminada se lleva a 4) y la temperatura de la reacción es a 25°C. Las variaciones están enfocadas en el tiempo de reacción y las concentraciones de AnAc (referencias). Los tiempos de reacción se varían en algunos casos de 15 - 45 min, mientras que la concentración de AnAc se varía en función de la cantidad de almidón que se esté trabajando. La concentración de AnAc, en muchos artículos la varían de 5 - 15 ml, por cada 45 g de almidón mientras que en otros la varían de 10 - 20 ml.

Se ha reportado que el almidón acetilado con un bajo grado de sustitución (0.01–0.2), presenta características como alto poder hinchamiento, mejor solubilidad en agua, y baja temperatura de gelificación. Almidones con un alto grado de sustitución (2.0–3.0) muestran un gran número de aplicaciones como aglutinantes para tabletas, adhesivos termoplásticos, filtros de cigarrillos, materiales de revestimiento y no para alimentos, determinando así que grados de sustitución diferentes conllevan a una magnitud de cambio de las propiedades físico-químicas del almidón proporcional al grado de acetilación de las moléculas (37).

Antecedentes

1.3- Plastificación del almidón.

Para convertir un almidón seco en un material bioplástico es necesario romper la estructura granular semicristalina del mismo (38). El almidón sin los aditivos adecuados (plastificantes) no tiene las propiedades necesarias para trabajar como un termoplástico. Los plastificantes incrementan la flexibilidad del almidón debido a su habilidad para reducir la interacción de los enlaces de hidrógeno, además de aumentar el espacio molecular (39).

Durante el proceso de plastificación se destruye la morfología granular del almidón (gelatinización), por lo que se obtiene un material (pasta) flexible a la que se le denomina almidón termoplástico (ATP). La estabilidad, las propiedades físicas y la transformación del material dependerán de las zonas amorfa y cristalina en el gránulo, las cuales a su vez se ven influenciadas por las condiciones de proceso (40). Sin embargo, los almidones termoplásticos no presentan una adecuada estabilidad estructural debido a que los enlaces de hidrógeno dentro y entre las moléculas del almidón son más estables entre sí, que entre los puentes de hidrógeno que se establecen con el agua o algún otro agente plastificante. Debido a la inestabilidad de las interacciones con los plastificantes, comienzan a formarse estructuras ordenadas entre las cadenas de amilosa y amilopectina, las cuales son diferentes a las estructuras cristalinas que los gránulos de almidón presentaban originalmente. Puesto que los almidones modificados presentan otras desventajas tales como: bajas temperaturas de degradación, propiedades mecánicas pobres, una alta susceptibilidad al agua haciéndolos pocos estables, su naturaleza frágil causada por su baja temperatura de transición vítrea (T_g) (cambio inducido por el calor sobre las características del polímero), así como la migración eventual de los plastificantes al ambiente (41,42).

Uno de los plastificantes más usados para la realización del almidón termoplástico es la glicerina. El glicerol es uno de los plastificantes más comúnmente utilizados, el cual es un líquido viscoso que se obtiene como subproducto de las grasas durante la fabricación del jabón. Tiene un punto de ebullición de 290°C , es amigable con el medio ambiente, ampliamente disponible y fomenta la formación de enlaces tipo puente de hidrógeno con los ATP. Contiene tres átomos de carbono con un enlace a un grupo OH cada uno, **Figura 5**. Es una molécula polar y absorbe fácilmente el agua. Al mezclarse en exceso con almidón nativo presenta el mismo efecto que el agua, combinándose con

Antecedentes

los gránulos hasta formar un gel. El almidón extruido con glicerol es más estable y produce mejores ATP que con agua (43).

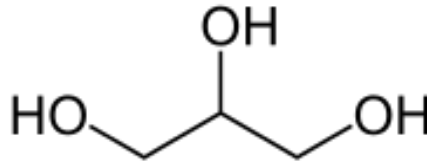


Figura 5. Estructura Química del Glicerol.

1.4- Mezcla de Almidón con otros Polímeros.

Los materiales a base de almidón presentan desventajas tales como, la sensibilidad a la humedad y pobres propiedades mecánicas (44, 45). El desarrollo de mezclas de ATP con polímeros hidrófobos, ha sido considerado como una excelente opción, para reducir el problema de sensibilidad a la humedad y, obtener materiales con propiedades mecánicas comparables a los materiales convencionales (46). Sin embargo, los polímeros en general son termodinámicamente inmiscibles (47, 48).

Algunos autores tales, como Stagner, Meneses y Kassem (49, 50, 51, 52), propusieron la preparación de mezclas en dos etapas, al contrario de Avérous y col. Schwach, quienes reportan procesos de una sola etapa. En el proceso de dos etapas, se prepara primeramente el ATP y, después se mezcla en la segunda etapa con el polímero sintético. Esto implica dos procesos de extrusión para el almidón, lo cual puede resultar en una mayor degradación del mismo. Por otra parte, en el proceso de una etapa, se puede reducir la degradación termomecánica del ATP. La mezcla de polímeros con almidón, se ha estudiado como una opción para la sustitución de los plásticos.

1.4.1- Mezcla de PLA/ATP

El PLA y el ATP son dos de los materiales biológicos más prometedores disponibles actualmente en el mercado (53). El aumento esperado en el costo de los productos básicos petrolíferos en las próximas décadas abre una perspectiva brillante para estos materiales (53). Su biodegradabilidad y compostabilidad también pueden ser un activo en aplicaciones que son difíciles de reciclar. La producción de PLA se deriva de recursos renovables y, por lo tanto, ha ganado atención como alternativa a los polímeros sintéticos convencionales (53).

Por otro lado, el almidón, procesado como termoplástico, ha venido implementándose en la producción de plásticos biodegradables. El ATP es abundante y económico, y el

Antecedentes

PLA, además de ser biodegradable, aumenta las propiedades mecánicas a la película de la mezcla, dando como resultado final un bioplástico con unas considerables propiedades mecánicas. En la **Figura 6** se muestran las etapas de procesamiento para la obtención de esta mezcla. Donde se observan las funciones en las distintas partes del extrusor y las tres formas de obtención del material.

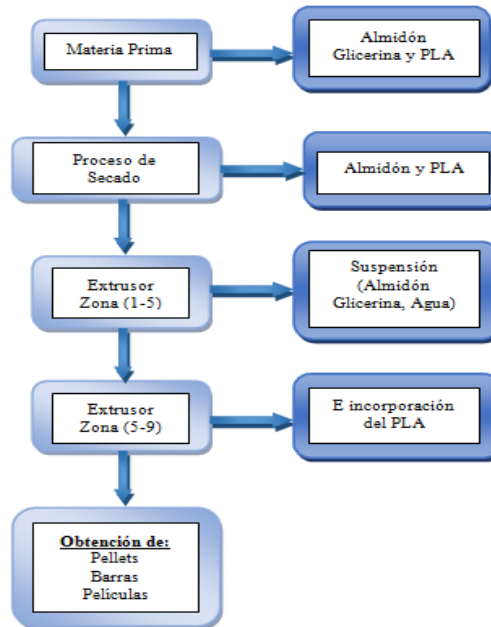


Figura 6. Esquema de las etapas de procesamiento de la mezcla de PLA/AMTP.

1.4.2-Ejemplos de mezclas de PLA/AMTP

En la **Figura 7** se muestra las películas preparadas con las mezclas de PLA/AMTP la cual es una fotografía tomada para observar la apariencia, donde se ven algunas regiones transparentes, estos espacios transparentes pueden ser indicativos de miscibilidad en las mezclas (54).

La **Figura 8** muestra micrografías de PLA/AMTP con concentraciones de (80/20) y (60/40), respectivamente, donde las figuras a) como se puede ver no se definen bien las partículas de almidón, así como la superficie se nota irregular además difícil de apreciar, ya que ocurrió esto decidieron aplicar un tratamiento de extracción con ácido clorhídrico a 6N para solubilizar la parte del almidón y observar la matriz de PLA, esto se refleja en las figuras b) (54).

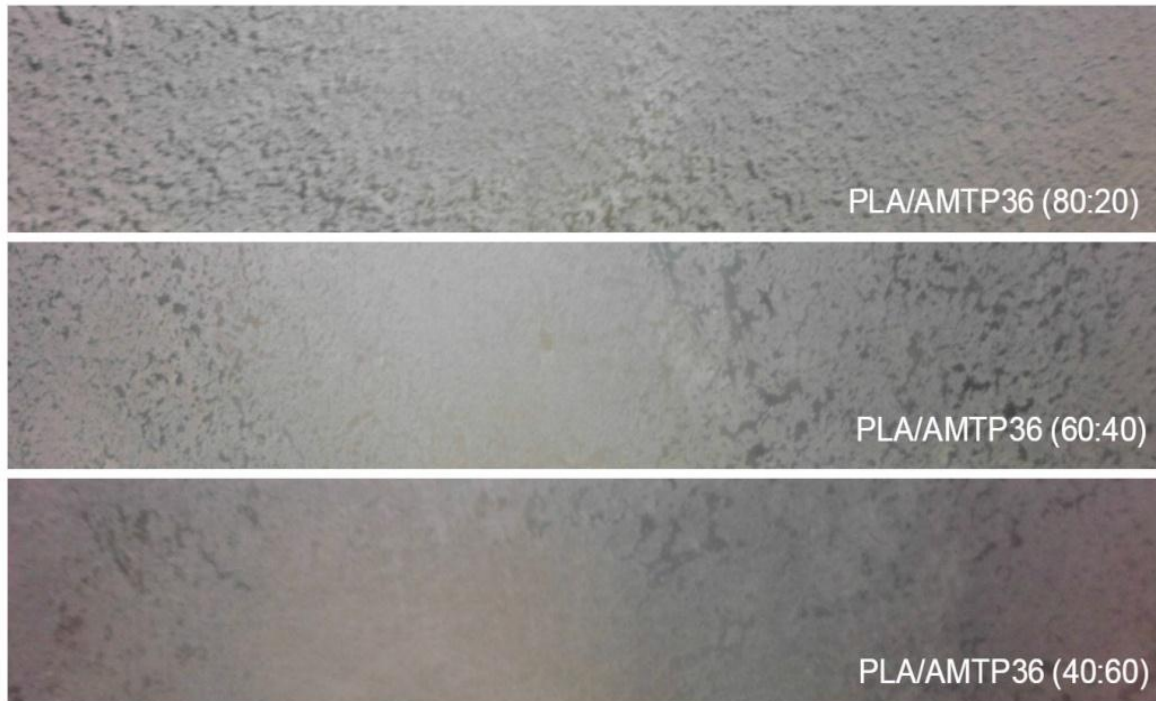


Figura 7. Películas obtenidas en prensas a partir de mezclas de PLA/AMTP.

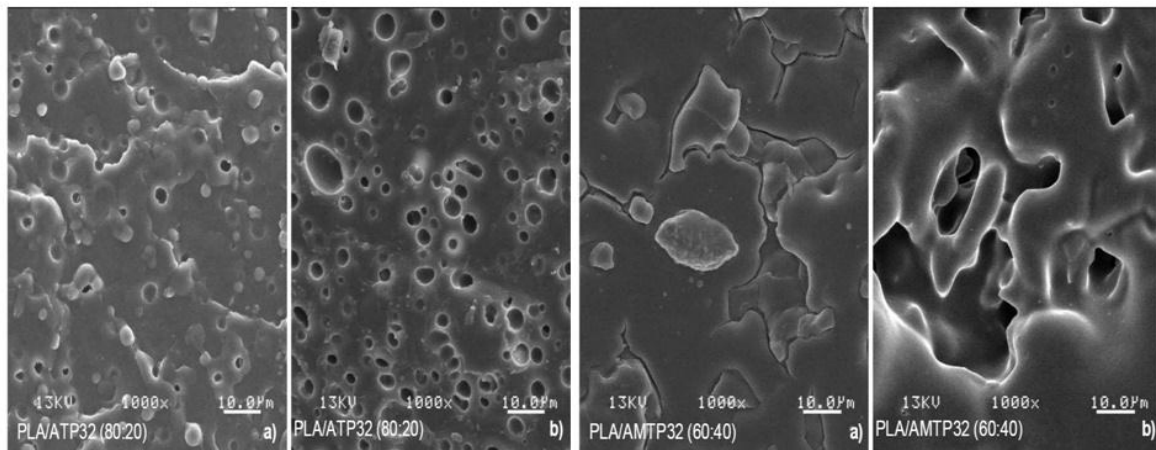


Figura 8. Películas obtenidas en prensas a partir de mezclas de PLA/AMTP.

En la **Figura 9** muestra la mezcla que contiene 30% en peso de ATP, en esta micrografía se puede apreciar huecos pequeños que en los que anteriormente se encontraban partículas de almidón, en la (b) la cantidad de ATP presentes en la mezcla aumenta a un 41% en peso y los abundan más y son más grandes, así como las partículas también se pueden ver como las partículas presentan cierta coalescencia ya que los huecos se vuelven más alargados y posteriormente en (c) al aumentar el contenido de ATP en 49% se muestran huecos con diámetros mayores que los dos casos anteriores pero en esta ocasión, los huecos se muestran en forma redonda.

Antecedentes

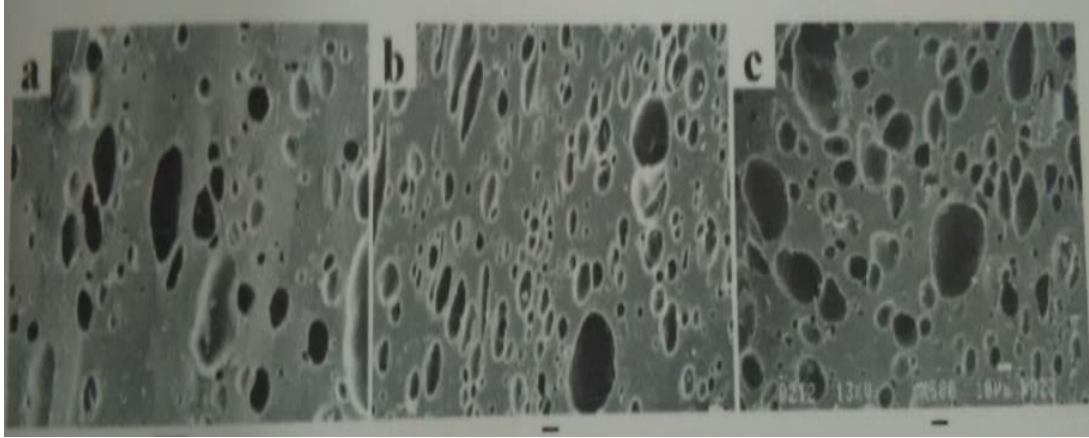


Figura 9. Influencia de la concentración de ATP en la morfología de PEI/ATP29. a) 30% en peso del ATP b) 41% en peso de ATP c) 49% en peso de ATP. Micrografía a 10mm.

Huneault y colaboradores (55) realizaron una investigación de las propiedades y la modificación interfacial de mezclas de ácido poliláctico (PLA) y almidón termoplástico plastificado con glicerol (ATP), donde las concentraciones de ATP fueron de 27, 43 y 60%. Estas mezclas se hicieron PLA/ATP y PLA modificado con anhídrido maleico/ATP. La modificación interfacial se logró mediante injerto de radicales libres de anhídrido maleico (MA) en el PLA y luego haciendo reaccionar el PLA modificado con las macromoléculas de almidón. La **Figura 10** muestra las micrografías de las mezclas con el PLA sin modificar y modificado, donde se observa que las que tienen el PLA sin modificar presentan tamaños de partículas de ATP entre 5 y 30 μm . Las mezclas que comprenden PLA injertado con MA mostraron un tamaño de fase dispersa mucho más fino, en el rango de 1 a 3 μm y mostraron una mejora dramática en la ductilidad.

Antecedentes

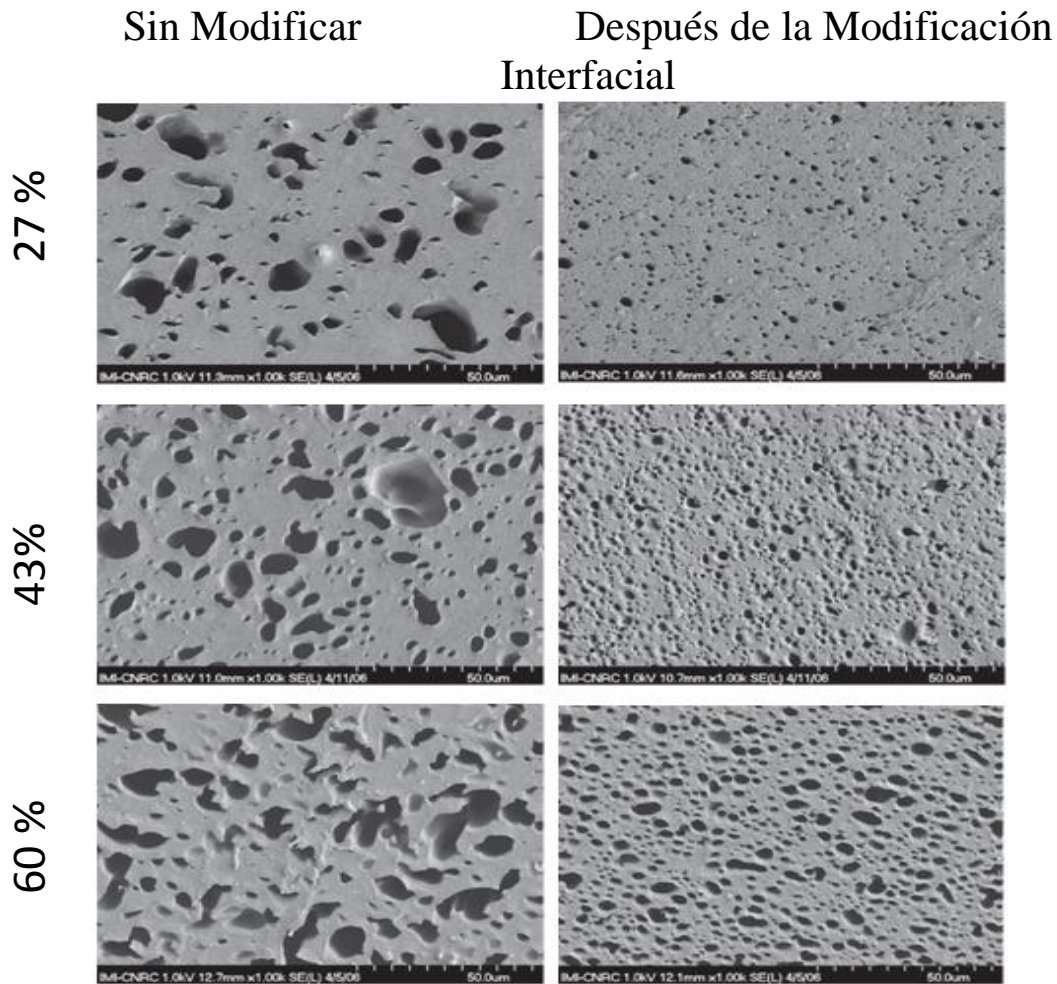


Figura 10. Morfologías de mezclas para mezclas con y sin la adición de la mezcla MA / L101.

1.5- *Ácido poliláctico*

El ácido poliláctico (PLA) es un polímero termoplástico sintetizado a partir del maíz, que ha sido blanco de investigaciones en los últimos años, buscando aplicaciones que puedan ser comercializadas industrialmente (56). El PLA pertenece a la familia de los poliésteres alifáticos, estos poseen una alta resistencia, es un polímero termoplástico de alto módulo. En general el PLA es un polímero biodegradable, por lo que recientemente se ha utilizado como una alternativa en lugar de los plásticos derivados del petróleo. Se utiliza principalmente en artículos desechables, tales como bolsas de basura y utensilios de comida (57).

Es un material altamente transparente y rígido con una tasa de cristalización relativamente baja que lo convierte en un candidato prometedor para la fabricación de películas orientadas biaxialmente, contenedores termoformados y botellas de estiramiento soplado. Muchas de las propiedades de PLA son muy adecuadas para

Antecedentes

aplicaciones de envasado de gran volumen. Presenta buenas propiedades de barrera para los aromas y la permeabilidad al dióxido de carbono, el oxígeno y el vapor de agua. En términos de contacto con alimentos, el PLA tiene la ventaja de que los monómeros residuales son químicos naturales y no tóxicos. Por lo tanto, el PLA es seguro para su uso en artículos que entran en contacto con alimentos (58). En el mercado hay una gran variedad de biopolímeros y uno de estos es el PLA, la desventaja de este material es el costo y su estrecho rango de aplicaciones comparados con los polímeros tradicionales. El PLA es el biopolímero con mayor campo de aplicación, por esta razón existe el interés de que su precio sea más competitivo, por ende, se han estudiado mezclas de PLA y almidón (54).

Los polímeros biodegradables pueden ser de origen natural como los polihidroxi-alcanoatos, los polisacáridos (celulosa, almidón, quitina) o pueden ser sintéticos como el ácido poliláctico, PLLA, el ácido poliglicólico, la policaprolactona, el alcohol polivinílico, entre otros. Las principales aplicaciones de los polímeros biodegradables están orientadas hacia la producción de empaques, suturas, mini implantes bioabsorbibles, como tornillos y stents (59) la liberación controlada de fármacos (60), y la ingeniería de tejidos (61).

El PLA es un biopolímero de segunda categoría ubicado en la tercera generación de materiales biobasados (62), es también el biopoliéster de mayor aceptación comercial y producida a gran escala (63). Este polímero puede ser producido a partir de la fermentación de la glucosa obtenida a partir de almidones de diversas fuentes como el maíz o trigo, de lactosa del suero o bien, de sacarosa proveniente de melazas (64, 65, 66).

La producción de PLA presenta numerosas ventajas: puede ser obtenido a partir de fuentes renovables agrícolas como el maíz y papa; su producción consume dióxido de carbono; hay un ahorro de energía significativa; el material obtenido es reciclable y compostable; puede ayudar a mejorar la economía agrícola y las propiedades del material pueden ser manipulados mediante la conformación del polímero (67). En la **Figura 11** se muestran las distintas vías de polimerización para obtener PLA con alto y bajo peso molecular, ya sea por vía condensación directa, vía formación de láctido, por apertura de anillo y por acopladores a la cadena.

Antecedentes

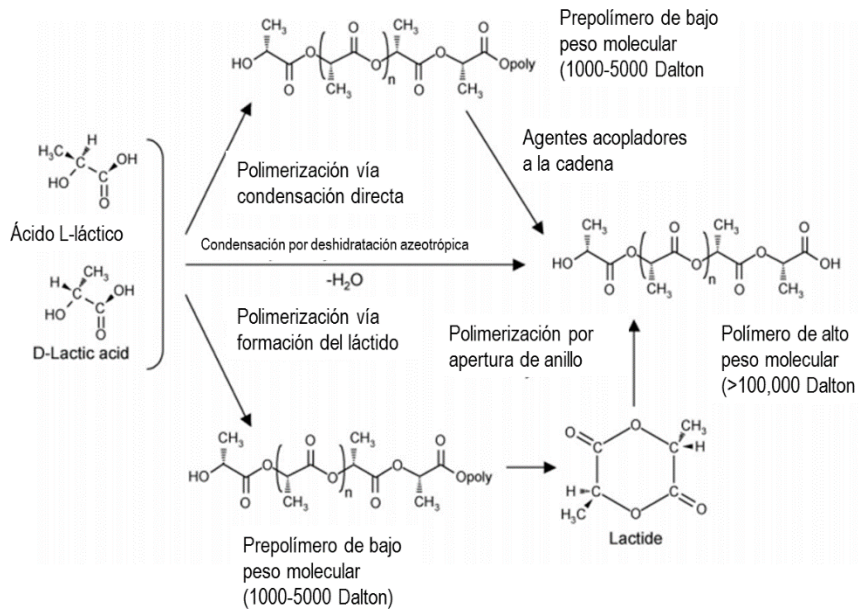


Figura 11. Estructura del PLA y su monómero ácido láctico L y D. Adaptado de (68).

Teniendo en cuenta la revisión bibliográfica reportada en los antecedentes se ha logrado demostrar que con el uso de compatibilizantes se disminuye considerablemente el tamaño de las partículas. Este hace que mejore la tensión interfacial recubriendo completamente las partículas de almidón. En esta investigación contrario a lo abordado anteriormente no se usará compatibilizantes, se modificará el almidón a distintos DS y se plastificará para ver el comportamiento en cuanto a la morfología y sus propiedades mecánicas.

Hipótesis

En trabajo previo del grupo trabajo se observó evidencia de miscibilidad entre PLA y un almidón modificado termoplástico preparado con un acetato de almidón comercial. Esta miscibilidad entre el poliéster y el almidón acetilado produjo regiones transparentes en películas preparadas con la mezcla y una mejora considerable en la rigidez del material. La hipótesis este trabajo propone que el control de la reacción de modificación del almidón comercial permitirá una distribución más homogénea de los segmentos acetilados del almidón y, por lo tanto, una mayor miscibilidad entre el PLA y el AMTP.

Objetivo General

- ❖ Estudiar el efecto la acetilación de almidón sobre la miscibilidad de mezclas de PLA/AMTP.

Objetivos Particulares

- ❖ Estudiar el efecto de la concentración de anhídrido acético y del tiempo de reacción sobre el DS de almidón granular.
- ❖ Estudiar el comportamiento del DS en almidón granular sobre el grado de plastificación con glicerina.
- ❖ Estudiar el efecto del DS y el grado de plastificación sobre la miscibilidad de mezclas de PLA/AMTP.

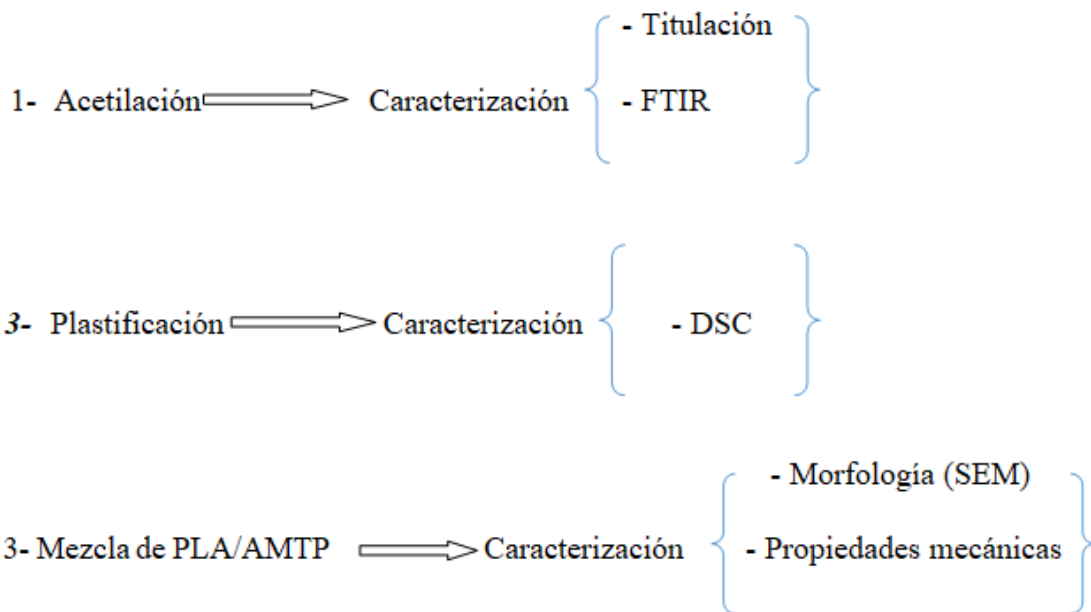
2- Materialés y Métodos

2.1- Materialés utilizados

Los materialés manejados fueron los siguientes: almidón nativo de papa (BestIngredients México S.A. de C.V., Sta. Catarina, México), ácido poliláctico (PLA, IngeoBiopolymer 3001D). Para la acetilación del almidón se utilizó anhídrido acético (AnAc, densidad = 1.08 g/cm³) e hidróxido de sodio, hidróxido de potasio estos de Sigma-Aldrich. Para la plastificación del almidón se utilizó glicerina de Productos Químicos de Saltillo (Proquisa). Como solventes se utilizaron agua destilada y etanol.

2.2- Metodología

Este trabajo de tesis consta con tres etapas principales para logras el objetivo final que es la miscibilidad de las mezclas de PLA/AMTP. Estas etapas son las siguientes:



2.2.1- Acetilación

En el caso de la acetilación se varió el tiempo de reacción en los intervalos de 15, 30 y 45 minutos y la concentración de anhídrido acético en 5, 10 y 15 ml para ver el efecto del grado de sustitución frente a estas variaciones. La preparación del almidón plastificado se realizó primeramente a escala de laboratorio para caracterizarlo y definir las condiciones de trabajo. La mezcla de PLA/AMTP se efectuará en un extrusor y luego caracterizar las dichas mezclas.

La acetilación del almidón se llevó a cabo utilizando el método propuesto por Huang y colaboradores. Se preparó una solución de 200g de almidón y 450ml de agua destilada y se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. Se ajustó el pH a 8.0 utilizando una solución de KOH al 60%. Se añadió la concentración definida de AnAc que en este caso fue 5, 10, y 15ml, luego reaccionó durante el tiempo predefinido (15, 30 y 45min) manteniendo el pH entre 8.0 y 8.4. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se ajustó el pH del sistema a 4.5 utilizando una solución de HCl 0.5 M. El almidón acetilado pasó a una etapa de lavado, 2 veces con agua destilada y una más con etanol al 96% y se secó durante 24 h a 40°C.

2.2.2- Preparación del ATP

Se realizó del modo convencional. Una suspensión de agua-almidón-plastificante. Se llevó a una temperatura de 90°C por 30 minutos usando agitación constante a 250 rpm. Cuando la solución filmogénica consiguió los 70°C, se vertió 66 g de la solución en una placa de vidrio de 12*10 cm². Las placas se secaron en una estufa con circulación de aire por 24 horas a 60°C. Transcurrido este tiempo, las películas fueron desprendidas de la placa, colocadas en otro soporte de vidrio y llevadas a la estufa a 60°C hasta lograr un secado.

2.2.3- Mezcla del PLA/ATP o AMTP

La mezcla PLA/ATP (o AMTP) se realizó utilizando un extrusor doble husillo TSE ZSK30 con 9 zonas. En las primeras 4 zonas se llevó a cabo la gelificación y plastificación del almidón. El agua fue removida en la zona 4 mediante un venteo con vacío. El PLA se alimentó a 180°C a través de un extrusor mono husillo Davis-Standard conectado en la zona 5 usando un conector diseñado especialmente para ese propósito. El mezclado del PLA/ATP (o AMTP) se llevó a cabo en la zona 5 a la 8. Finalmente, el bombeo del material se realizó en la zona 9. La velocidad del tornillo para todas las mezclas fue de 200 rpm, así como el perfil de temperatura fue de 80-100-180-180-180°C (71).

2.2.4- Preparación de Probetas

Las probetas se hicieron en moldeo por inyección, en una maquina Hi-TechMadel HT-150, con el fin de evaluarla mediante pruebas mecánicas. Con un perfil de temperaturas 190-180-170-160° C, una presión de 140 kg/cm² y un volumen total de 21.8 mm³. Las probetas obtenidas fueron de tipo 4.

2.3- Caracterización

2.3.1- Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier y Refractancia Total Atenuada

Para los análisis de Infrarrojo en ATR (Reflectancia Total Atenuada) se utilizó el equipo Nicolet Is10 modelo Thermo Fisher Scientific, La toma de los datos se realizó con una escala de absorbancia desde 4000 hasta 600 cm^{-1} manipulando el accesorio Thermo ITR ZnSe. Antes de las lecturas de la muestra, se acondicionó el equipo tomando el aire como referencia antes de la recolección de cada espectro de la muestra (background). Las muestras se colocaron directamente sobre el cristal de ZnSe y fueron colocadas en la celda de ATR sin ninguna preparación ni dilución. El programa que se utilizó para procesar los datos fue el OriginPro.

2.3.2- Determinación del % de acetilación (%Ac) y el grado de Sustitución. (DS)

El porcentaje de grupos acetilo (%Ac) y el grado de sustitución (DS) de los almidones acetilados se determinaron mediante el método de titulación descrito por Knutzon (15). Se mezcló almidón acetilado (1 g) con 50 ml de etanol al 75% en un matraz de 250 ml, el cual se cubrió con papel de aluminio y se colocó en un baño de agua a 50°C durante 30 minutos. Las muestras se enfriaron a temperatura ambiente, luego se añadieron 40 ml de KOH al 0.5 N. La suspensión se mantuvo bajo agitación constante a 200 rpm durante 72 h. Después de este período, el exceso de álcali se valoró con HCl al 0.8 normalizado (N), usando fenolftaleína como indicador. La solución se dejó en reposo durante 2 horas y luego se valoró cualquier álcali adicional, que pudo haberse lixiviado de la muestra. También se le realizó la titulación a una muestra en blanco con el objetivo de tomarlo como referencia, utilizando el almidón original no modificado. El % Ac y el DS se calcularon de acuerdo con las ecuaciones (1) y (2), respectivamente.

Donde:

0.043: Miliequivalente del grupo acetilo.

162: Peso molecular de la unidad de anhidro glucosa.

4300: * 100 el peso molecular del grupo acetilo.

42: Peso molecular del grupo acetilo.

$$1- \%Ac = \frac{((mlmuestraenblanco - mldelamuestra) * NdelHCL * 0.043 * 100)}{Pesodelamuestra (g)}$$

$$2- DS = \frac{(162 * \%Ac)}{(4300 - (42 * \%Ac))}$$

2.3.3- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

A partir de esta técnica se obtuvo información sobre las temperaturas de transición vítrea, de fusión y de cristalización de los materiales poliméricos, así como las diferencias en la entalpía de cada transición.

Con el fin de observar las transiciones térmicas de las muestras. La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que permite medir los efectos térmicos asociados a los cambios físicos o químicos de una muestra. Las transiciones térmicas del ATP y AMTP y la miscibilidad de las mezclas PLA/AMTP se evaluaron por DSC utilizando un calorímetro diferencial de barrido marca TA Instruments 2920 Modulated DSC utilizando un intervalo de temperatura de -100 a 200°C con una velocidad de 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno. El primer barrido de calentamiento tiene como objetivo borrar el historial térmico del material.

2.3.4- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) nos permite adquirir imágenes de alta resolución en cuanto a la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Esta técnica fue empleada con el objetivo de caracterizar morfológicamente las mezclas de PLA/AMTP.

Las mediciones se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JCM 6000 operado a 10 kV. Las magnificaciones empleadas estuvieron en un rango de 200-500 µm.

2.3.5- Propiedades mecánicas (Tensión)

Las pruebas de tensión permiten determinar ciertas propiedades como son la resistencia a la tensión, la elongación a la ruptura y el módulo de elasticidad.

Este ensayo se les realizó a las mezclas de PLA/AMTP rigiéndonos por la norma ASTM D 638. Las muestras se corrieron a temperatura ambiente con una celda de carga de 5KN, una separación de mordazas de 1 in y una velocidad de prueba de 5 mm/min. Los ensayos se realizaron en una máquina universal MTS Criterion 43. Se procesaron probetas de tipo IV las cuales fueron maquinadas por moldeo por inyección.

3- Resultados y Discusión

3.1- Evaluación del Grado de sustitución

Los espectros de FTIR de los almidones acetilados se realizaron con el objetivo de observar de una manera cualitativa el efecto de la concentración de AnAc y del tiempo de reacción sobre la modificación del almidón granular. A manera de ejemplo, en la **Figura 12** se muestra una comparación de los almidones acetilados a 15, 30 y 45 min utilizando 15 ml de AnAc.

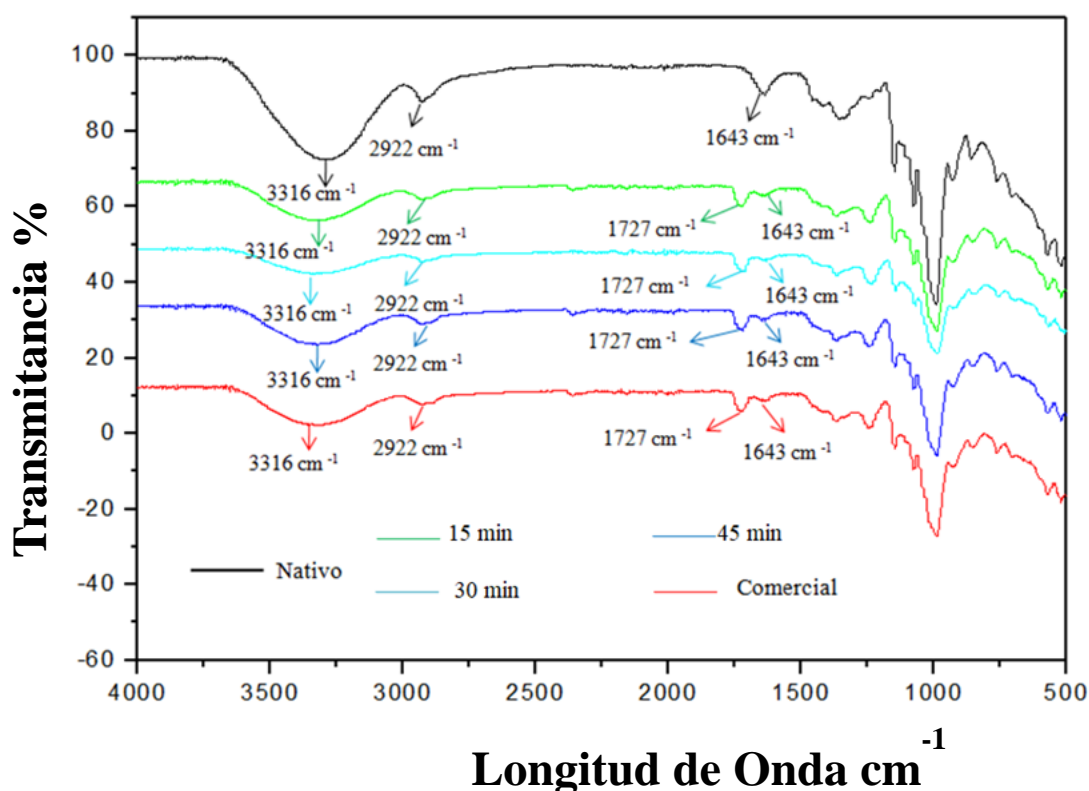


Figura 32. Espectros de FTIR de los almidones acetilados, incluido el almidón comercial, en comparación con el almidón nativo.

El espectro del almidón nativo muestra picos intensos a Longitud de onda entre 1200 y 900 cm^{-1} , que se pueden asignar a la vibración de las unidades de unión (C - O) glucosídicas. También se registró un pico intenso a 1643 cm^{-1} que según reporta Södergård y colaboradores (68), está relacionada con el agua fuertemente unida. Además, se observó una banda ancha a 3316 cm^{-1} resultante de la vibración de los grupos hidroxilos hidrófilos (OH) junto con un pico a 2922 cm^{-1} , que se deriva de la vibración de estiramiento de los grupos CH en las moléculas de glucosa (70). La confirmación de la reacción de acetilación a la molécula de almidón se observó por la

Resultados y Discusión

aparición de bandas de absorción en la región entre 1720 y 1750 cm^{-1} , característicos de grupos éster. Rytin y colaboradores (71) reportan que a medida que aumenta el tiempo de reacción aumenta la intensidad de los picos correspondientes a la señal del éster (1727 cm^{-1}). Sin embargo, en este caso este aumento no es evidente. Esta técnica de caracterización indica que sí hubo una modificación, pero es necesario utilizar otras técnicas para cuantificar.

La técnica de caracterización utilizada para cuantificar el DS de los almidones modificados fue la titulación (*Tabla 1*).

Tabla 1: Efecto de la concentración de AnAc y tiempo de reacción sobre el DS de almidones acetilados.

Concentración de AnAc (ml)	Tiempo de Reacción (min)	DS
5 ml	15 min	0.33
5 ml	30 min	0.57
5 ml	45 min	0.13
10 ml	15 min	0.62
10 ml	30 min	0.76
10 ml	45 min	0.27
15 ml	15 min	0.53
15 ml	30 min	0.85
15 ml	45 min	0.05
Comercial	Comercial	0.60

Analizando el efecto del tiempo de reacción de los almidones modificados con 5 ml de AnAc, se observa que el DS aumenta de 0.33 a 0.57 después de 15 y 30 min de reacción, respectivamente (72). Sorpresivamente, al llegar a 45 min de reacción el DS disminuye a 0.13. Esta tendencia se mantiene en las reacciones donde se utilizaron 10 y 15 ml de AnAc. Una posible explicación a este fenómeno podría relacionarse con solubilización de cadenas de amilosa en la solución acuosa de NaOH ó a la

solubilización producida por la hidrólisis de cadenas de almidón debida a la presencia del ácido acético producido durante el proceso de acetilación. Las cadenas de almidón solubilizadas en el medio de reacción pudieron perderse durante el proceso de filtrado. Con respecto al efecto de la concentración de AnAc en el medio de reacción, tomando como ejemplo los sistemas reaccionados durante 30 min, se puede observar que los valores de DS son 0.57 en 5 ml, 0.76 en 10 ml y 0.85 en 15 ml. Con esta tendencia ascendente del DS podemos corroborar lo que reporta Colussi y colaboradores (72), que conforme aumentan los ml de AnAc agregados al medio de reacción aumenta el DS, considerando en todos los casos el mismo tiempo de reacción.

De las 9 muestras del diseño de experimento se seleccionaron 3 para escalar a nivel piloto. Los sistemas seleccionados fueron donde se utilizaron 15 ml de AnAc y tiempos de reacción de 15, 30 y 45 min (DS = 0.53, 0.85, 0.005 respectivamente).

3.2- *Plastificación del Almidón*

El proceso de plastificación de cadenas poliméricas se relaciona con el aumento del volumen libre debido a la inclusión de las moléculas de plastificante. Una de las técnicas más utilizadas para evaluar el aumento del volumen libre es por medio de DSC. En la **Figura 13** se muestra el termograma de DSC del ATP. En el primer calentamiento se puede apreciar dos transiciones en -77.25°C y 122.22°C , las cuales no corresponden con las Tg reportadas para almidones termoplásticos plastificados con glicerina (73). Durante el enfriamiento desaparecen las transiciones observadas en el primer calentamiento, y en el segundo calentamiento se observa claramente la Tg del ATP a -60.28°C , la cual está en el rango de la reportada en la literatura según Enríquez y colaboradores, 2012. (73) donde dice que la Tg del almidón termoplástico está entre -55° y -60°C .

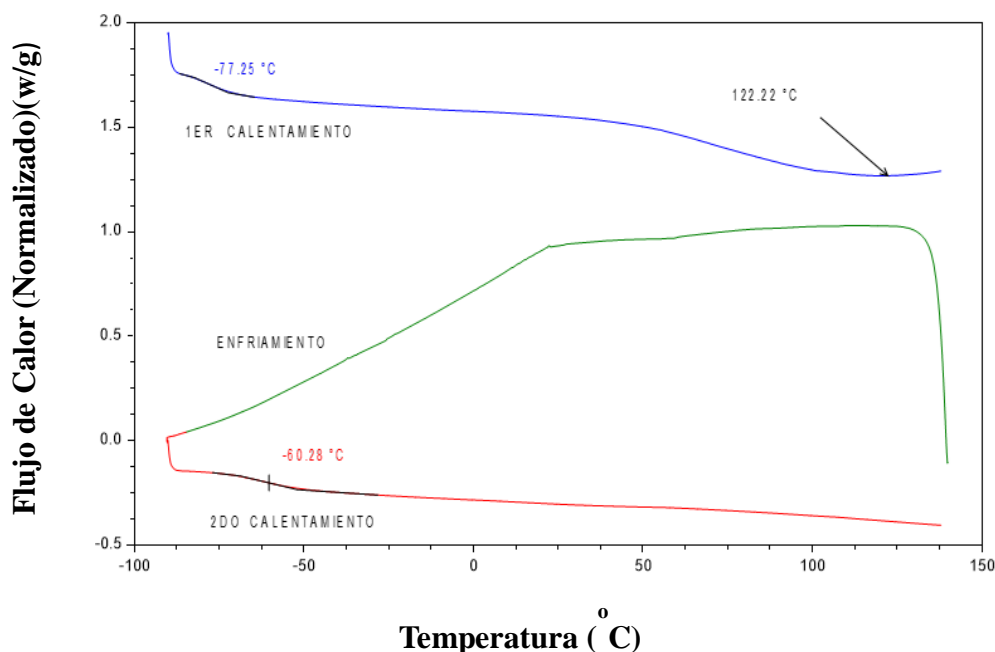


Figura 13. Termograma de DSC del ATP.

En la **Tabla 2** se muestran los valores de las Tg de todos los almidones plastificados, donde los almidones plastificados AMTP005, AMTP053 Y AMTP085, corresponden a los materiales preparados con los almidones acetilados que presentaron valores de DS de 0.05, 0.53 y 0.85, respectivamente. Los valores de Tg de -66.66° , -70.66° y -76.36°C , respectivamente, lo que nos indica que a medida que aumenta el DS de los almidones acetilados disminuyen los valores de Tg. La caída en el valor de Tg de los AMTP con respecto al ATP podría estar relacionada con el hecho de que la sustitución de grupos hidroxilo por grupos acetilos más voluminosos aumenta el volumen libre, como reportó Dandan Wua (74). Los segmentos acetilados en la cadena de almidón modificadas se repelen de los segmentos no acetilados, lo cual contribuye al aumento del volumen libre. Otra posibilidad podría relacionarse con una mayor concentración de glicerina disponible para la plastificación, debido a que el plastificante polar no es un buen plastificante para los segmentos acetilados. Se ha reportado que la adición de plastificantes disminuye la Tg de almidones plastificados (75, 76). Es importante resaltar que el almidón acetilado comercial (AMTP060, con DS = 0.60) no cumplió con la tendencia presentada por los almidones sintetizados en este trabajo, ya que el AMTP060 presentó una Tg de -55.52°C . No se tiene una idea clara de los fenómenos que dieron lugar a esta desviación de la tendencia debido a que no se analizó la estructura de este producto comercial y no se sabe cómo se llevó a cabo el proceso de acetilación.

Tabla 2: Efecto del DS sobre la Tg de almidones plastificados con 36% de glicerina.

Nombre de las Muestras	Valores de Tg en °C	DS
ATP	-60.28	-
AMTP005	-66.60	0.05
AMTP05	-70.66	0.53
AMTP08	-76.36	0.85
AMTP06 (Comercial)	-55.52	0.60

3.3- Mezclas de PLA/AMTP

3.3.1- Miscibilidad de las mezclas de PLA/ATP y PLA/AMTP.

El PLA es un termoplástico, por lo que se puede fundir y moldear más de una vez sin que pierda sus propiedades. Las condiciones de procesamiento y las propiedades finales del polímero están fuertemente ligadas a la estructura semicristalina o amorfa que pueda alcanzar el polímero, estas se pueden determinar mediante propiedades térmicas del polímero. Las cuales se pueden inferir mediante técnicas como la calorimetría diferencial de barrido (DSC) como hicieron Celli y Scandola en sus experimentos (77). La **Figura 14** muestra el termograma de DSC del PLA, en el primer calentamiento se distinguen 3 transiciones: una posible cristalización a 62.96° y 80.53°C y una Tm a 170.41°C. Durante el enfriamiento solo se observa una transición a 57.34°C donde claramente se muestra como una Tg. En el segundo calentamiento se observa la Tg del PLA en 60.70°C, la cual coincide con lo reportado en la literatura (78). Además, se aprecia que el Tm a una temperatura de 168.40 °C es poco intenso ya que la velocidad del enfriamiento fue muy rápida y el PLA cristaliza muy lentamente.

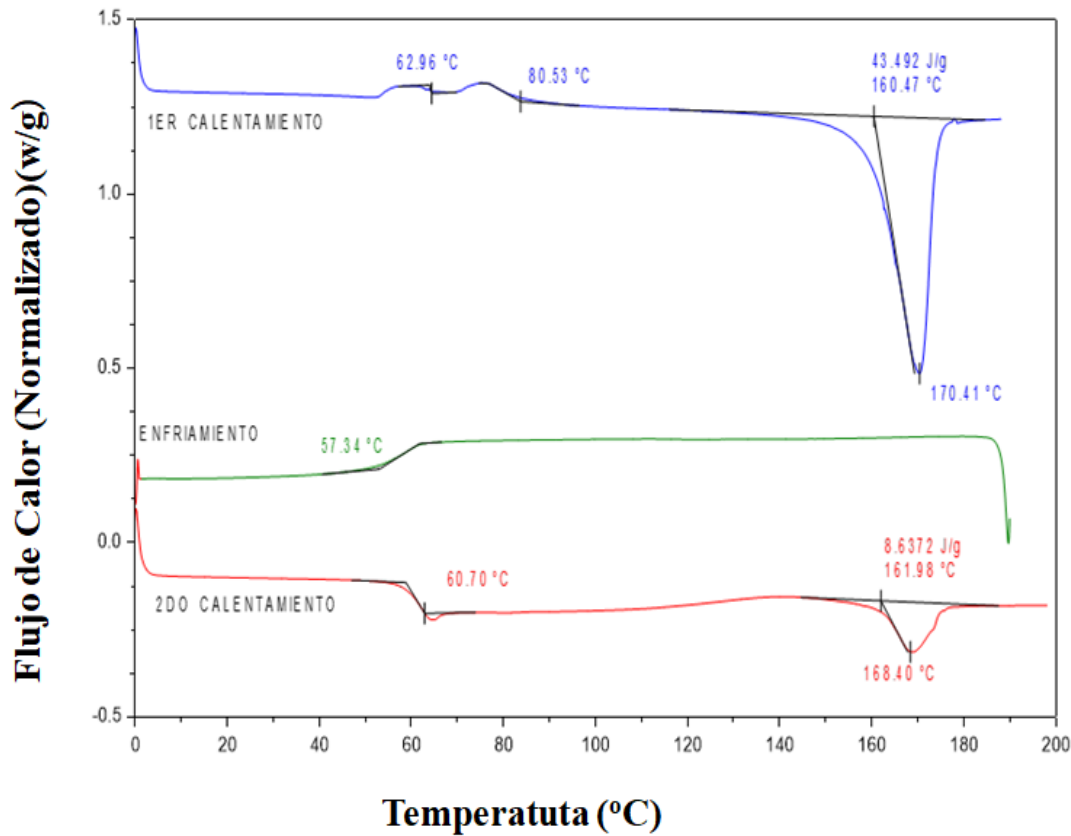


Figura 14. Termograma de DSC del PLA.

Es bien sabido que los polímeros son inmiscibles entre sí. En el presente trabajo se realizaron los ensayos de DSC para analizar los posibles cambios en el comportamiento térmico de las mezclas, enfocándonos en la miscibilidad de las mismas, ya que si las mezclas son miscibles podríamos observar una sola Tg más cercana al material de mayor composición, si estas mezclas son parcialmente miscibles observaremos un corrimiento de la Tg hacia temperaturas intermedias entre las Tg de cada material **Figura 15**. Es importante resaltar que en los termogramas de mezclas no se aprecia la Tg del ATP ya que el contenido en las mezclas es relativamente bajo. La mezcla de PLA/ATP los cuales son completamente inmiscibles entre ellos, sin embargo, hay un corrimiento de la Tg del PLA con respecto al valor de la Tg del puro PLA, las cuales son 55.55°C y 60.70 °C, respectivamente. Ya que el almidón y el PLA son inmiscibles se esperaría que la Tg del PLA se mantuviera en 60°C, por lo que esta reducción de casi 5°C solo podría estar relacionada al efecto plastificante de la glicerina en el PLA. Por otra parte, al mezclar el PLA con AMTP con un DS de 0.05, la Tg del PLA también está aproximadamente en 55°C. Debido a que no existe un corrimiento de la Tg hacia valores menores de 55°C, esto es debido a la plastificación del PLA con la glicerina, se

puede sugerir que tampoco hay una miscibilidad evidente en esta mezcla. Esto no es esperado ya que esta mezcla es con un AMTP de 0.05 DS, por lo que esperaríamos al menos una cierta miscibilidad, al menos no una total inmiscibilidad como la mezcla de PLA/ATP. En las mezclas PLA/AMTP053 y PLA/AMTP085, también se observa que las T_g de las mezclas del PLA están en 55°C aproximadamente, esto también podría estar relacionado con la plastificación del PLA como se observó e la mezcla inmisible de PLA/ATP, esto nuevamente no evidencia la miscibilidad de los almidones acetilados con DS de 0.53 y 0.85. En la mezcla PLA/AMTP06 se puede ver que aparte del corrimiento de la T_g provocado por la plastificación de la glicerina al PLA, la T_g baja aún más a 53°C aproximadamente, lo que sí pone en evidencia la miscibilidad de esta mezcla.

En la **Figura 14** que representa el DSC del PLA no se aprecian transiciones relacionadas con la cristalización, debido a que el PLA es cristalizado lentamente, sin embargo, en la mezcla de PLA/ATP el efecto plastificante de la glicerina permite que se lleve a cabo el proceso de cristalización del PLA en las condiciones de evaluación del termograma. Es bien sabido que la plastificación de las cadenas del PLA por la glicerina permite mayor movilidad a las cadenas del PLA y que la T_c se desplace a temperaturas más altas según reporta Andrés (81). En los casos de las mezclas PLA/AMTP, en general, se observa un comportamiento similar. Sin embargo, en el caso de la mezcla PLA/AMTP085 disminuye tanto la T_c como la ΔH_c del PLA, con respecto a las otras mezclas de PLA/AMTP. Según Guilbert (79), estos dos fenómenos podrían sugerir que una menor concentración de glicerina está plastificando al PLA y se podría esperar una menor disminución de la T_g del PLA, ya que la T_g en las mezclas tendría que ser más cercana a la del PLA no plastificado. Se podría suponer que la miscibilidad de los segmentos acetilados del AMTP085 compense la menor concentración de la glicerina que plastifica al PLA en la mezcla de PLA/AMTP085.

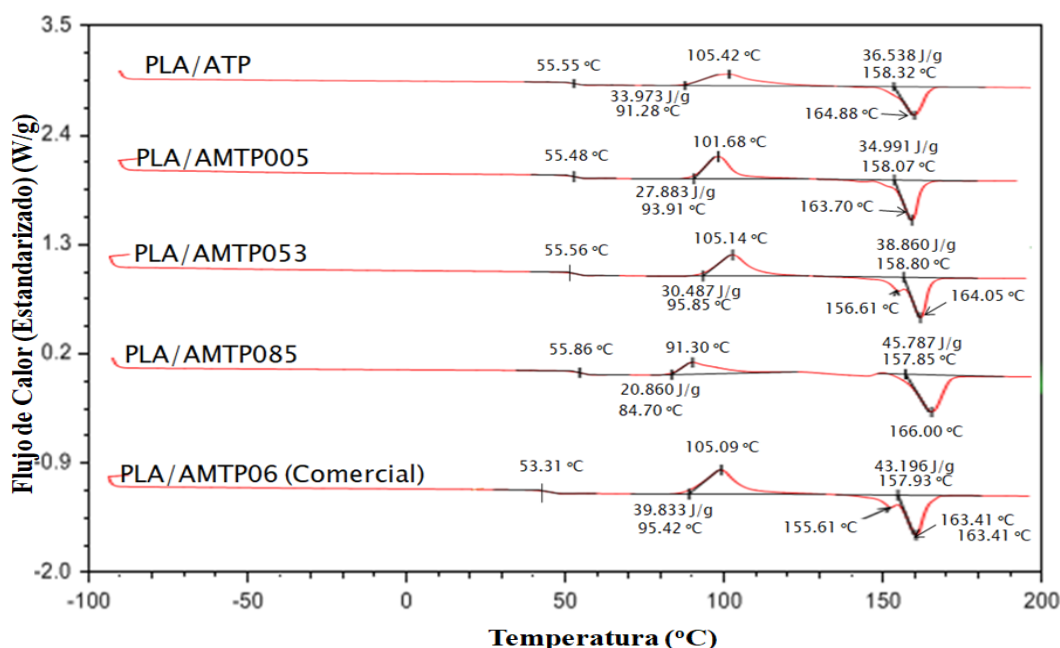


Figura 15. Termogramas de DSC de las Mezclas de PLA/ATP y PLA/AMTP.

3.3.2- Transparencia

Los materiales poliméricos semicristalino son en general opacos debido a la aparición de zonas amorfas y cristalinas. Sin embargo, Gnauk y Frund (80) reportan que en el caso del PLA la diferencia de los índices de refracción de la fase amorfa y de la fase cristalina es pequeña por lo tanto este material es transparente. Las mezclas de polímeros son inmiscibles entre sí, con un índice de refracción grande lo que provoca la opacidad de los materiales. En la **Figura 16** se muestran probetas inyectadas de PLA y las mezclas. En el caso del PLA, se observa un material completamente transparente. Con la incorporación del ATP al PLA se observa un material completamente opaco. Esto ocurre por la evidente inmiscibilidad de estos dos componentes. La mezcla de PLA/AMTP005 muestra una opacidad similar a la mezcla PLA/ATP, aun cuando el almidón acetilado tiene un DS de 0.05. Contrariamente a lo observado con las mezclas anteriores, la mezcla PLA/AMTP053, donde el AMTP tiene un DS de 0.53, ya se empieza a mostrar cierta transparencia. La mezcla PLA/AMTP085 con el mayor DS (0.85) es el material que más transparencia muestra, lo cual confirma la parcial miscibilidad del material. Este resultado deja ver que conforme aumenta el DS en el almidón acetilado se mejora la transparencia de las mezclas de PLA/AMTP. Esta tendencia se observa claramente con todos los almidones acetilados en este trabajo. Sin embargo, el caso de la mezcla de PLA/AMTP06 (Comercial), muestra resultados un tanto contradictorios. Por una parte, si se considera la transparencia en función del

aumento en el DS, el almidón acetilado comercial sigue la tendencia observada con los almidones acetilados en este trabajo. Por otra parte, si se considera que el sistema PLA/AMTP06 evidenció un mayor grado de miscibilidad en el análisis térmico, se podría haber esperado una transparencia similar o incluso mayor que la mezcla de PLA/AMTP085.

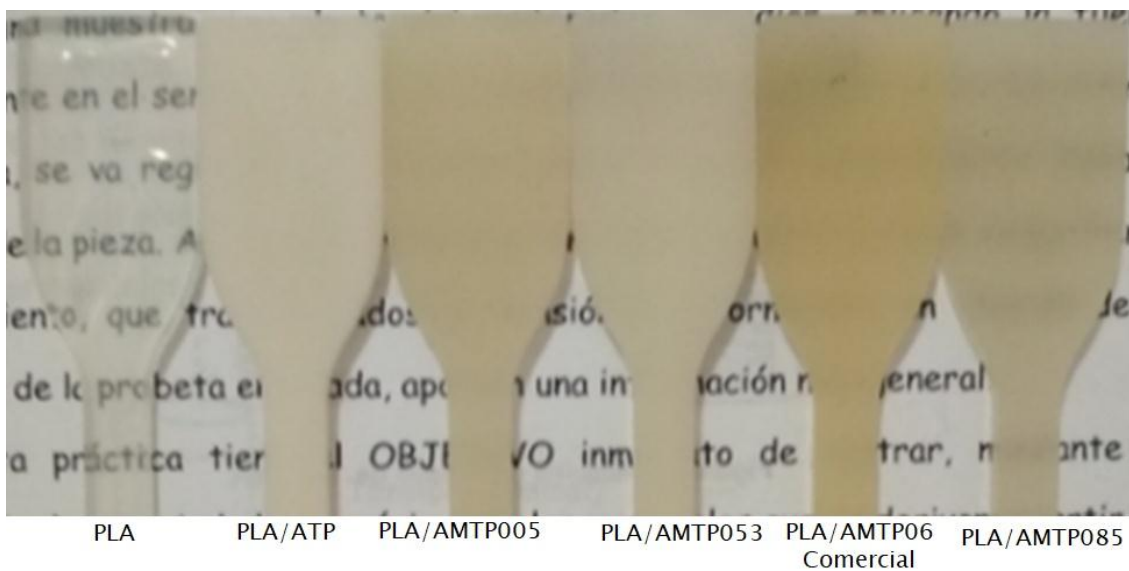


Figura 16. Probetas obtenidas mediante Moldeo por inyección.

3.3.3- Morfología de mezclas PLA/ATP y PLA/AMTP.

Se ha reportado ampliamente que el PLA y el ATP son inmiscibles debido a que forman dos fases bien definidas (82). Por otra parte, el análisis de térmico evidenció que algunos AMTP muestran cierta miscibilidad con el PLA. Por lo que se podría esperar que los segmentos acetilados del almidón actuaran como un compatibilizante provocando la disminución de la tensión interfacial, por lo cual se esperaría una disminución del tamaño de partícula del AMTP. Por esta razón se llevó a cabo el análisis de las micrografías de las mezclas de PLA/ATP y PLA/AMTP **Figura 17**. En la mezcla PLA/ATP se observa una partícula mayor a 30 μm , y una gran cantidad de partículas pequeñas entre 1 y 3 μm . Los bordes de los huecos de donde se desprendieron las partículas de ATP están bien definidos. De manera similar, en el caso de la mezcla PLA/AMTP005 los bordes se observan bien definidos, sin embargo, muestra más de una partícula grande entre 20-40 μm , y la mayoría entre 2 y 5 μm , lo que sugiere un aumento en el tamaño de las partículas ATP con respecto a la mezcla de PLA/ATP. Si

bien en la mezcla de PLA/AMTP053 no se observan partículas mayores a 20 μm , la mayor parte de las partículas tienen tamaños entre 5 y 10 μm , lo que sugiere que a medida que aumenta el DS del almidón acetilado aumenta el tamaño de las partículas de AMTP. Al igual que en las otras dos mezclas, los bordes en la interface entre el PLA y el AMTP053 están bien definidos. Contrariamente, en la mezcla de PLA/AMTP085 no se observan bien definidos los bordes, lo que podría sugerir que hay cierta adhesión interfacial entre los segmentos acetilados de las partículas de AMTP085 y la matriz del PLA. Además, no es posible distinguir las partículas de almidón acetilado en las mezclas de PLA/AMTP085, tal como se observó en las otras mezclas. De manera similar a lo observado en la mezcla PLA/AMTP085, en la mezcla PLA/AMTP06 se observa una disminución en el número de partículas en el rango de 1 a 2 μm . Se observa una sola partícula de más de 40 μm de diámetro mayor, en la cual los bordes no se ven muy definidos. Esto nuevamente sugiere que la miscibilidad entre los segmentos acetilados del almidón y el PLA, evidenciados por el corrimiento de la Tg del PLA en las mezclas de PLA/AMTP06 (Figura 16), promueve la adhesión en la interface PLA-AMTP06. En los anexos se muestran estos SEM de forma ampliada.

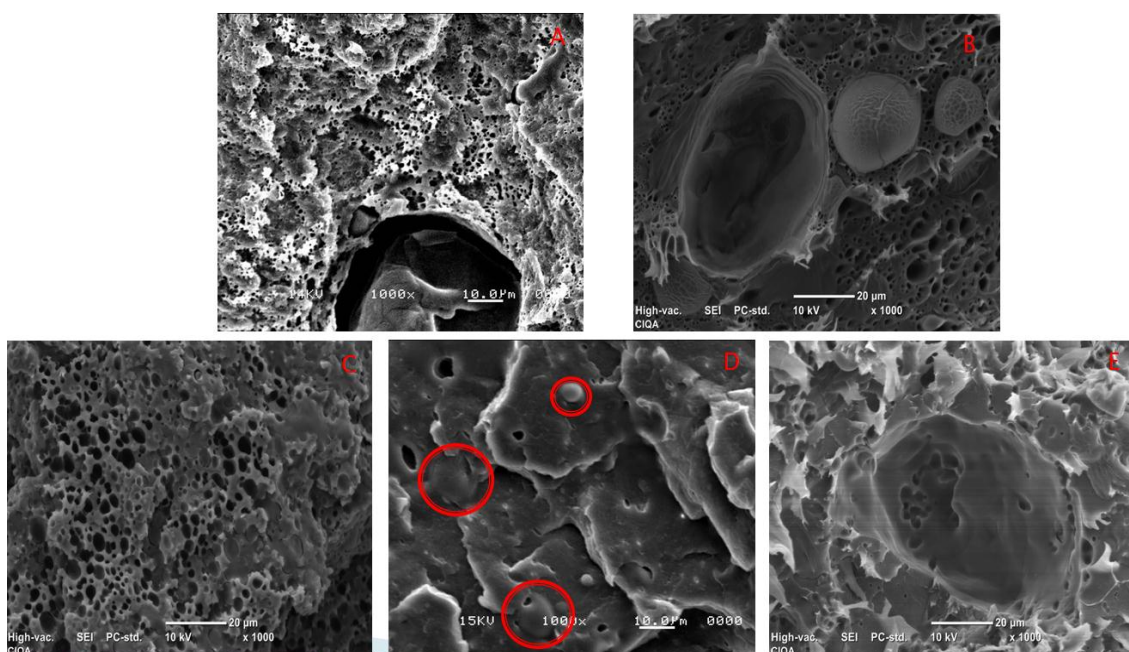


Figura 17. Micrografías de SEM de las mezclas de PLA/ATP y PLA/AMTP. A) PLA/ATP, B) PLA/AMTP005, C) PLA/AMTP053, D) PLA/AMTP085, E) PLA/AMTP06 (Comercial).

3.4- Pruebas mecánicas

El PLA es un polímero biodegradable. Entre sus propiedades destacan la resistencia a la tensión y alto módulo de Young (E), aunque presenta elongaciones a la ruptura entre 2 a 7% (83, 84). En las **Figuras 18 y 19** se muestra el desempeño mecánico del PLA y las mezclas de PLA/ATP y PLA/AMTP. Contrario a lo observado por Bastioli y Zhu (85), el PLA mostró el punto de cedencia en 7% de elongación (ϵ_y) a un esfuerzo a la cedencia (σ_y) de $\sim 6 \text{ Kgf/mm}^2$ para después deformarse de manera viscosa hasta que se rompe más allá de 15% de elongación a la ruptura (ϵ_r). Cuando se le incorpora 20% de ATP al PLA se observa una disminución en la pendiente de la zona elástica y una disminución de ϵ_y a $\sim 5\%$ y σ_y a $\sim 3.7 \text{ Kgf/mm}^2$. Este comportamiento sugiere un material más suave, con una elongación a la ruptura de $\sim 11\%$. Un comportamiento a la cedencia muy similar al del PLA/ATP lo presentan las mezclas de PLA/AMTP005 y PLA/AMTP053, donde ϵ_y y σ_y se mantienen en $\sim 5.5\%$ y $\sim 3.5 \text{ Kgf/mm}^2$, respectivamente. Por lo que se podría sugerir que con la inclusión en el sistema de una fase más suave como lo es el ATP (o AMTP con bajo DS) disminuye tanto ϵ_y como σ_y . Contrariamente, los valores de ϵ_r disminuyen de 11 a 9 y a 6%, respectivamente para las mezclas de PLA/ATP, PLA/AMTP005 y PLA/AMTP053. Esta disminución en la ϵ_r podría estar relacionada con el aumento en el tamaño de las partículas de almidón en las mezclas de PLA, en función del DS, como se observó en la Figura 18. De manera similar a la mezcla PLA/AMTP053, la mezcla PLA/AMTP085 se rompe una vez que se supera el punto de cedencia a un valor de ϵ_y de $\sim 6\%$. Sin embargo, σ_y aumenta casi hasta 5 Kgf/mm^2 , lo que deja ver un aumento en la rigidez de la mezcla. De manera inesperada, el valor de ϵ_r para el sistema PLA/AMTP085 es similar al de la mezcla PLA/AMTP053, aun cuando el tamaño de partículas del primero es mucho mayor al del último (**Figura 17**). En el caso de las mezclas de PLA con el almidón acetilado comercial, el comportamiento a la cedencia y a la ruptura es completamente diferentes al de las mezclas preparadas con los almidones acetilados en este trabajo ya que las mezclas de PLA/AMTP06 se rompen a deformaciones muy por debajo del punto de cedencia, lo cual podría ser producido por el mayor tamaño de partícula en esta mezcla (PLA/AMTP06). Es importante resaltar que la pendiente en la zona elástica de la mezcla PLA/AMTP06 es mayor que los sistemas donde el AMTP tienen bajo DS, pero es menor que la pendiente de la mezcla PLA/AMTP085. Este comportamiento puede ser analizado con mayor claridad por medio de la comparación de los valores de E (**Figura 20**).

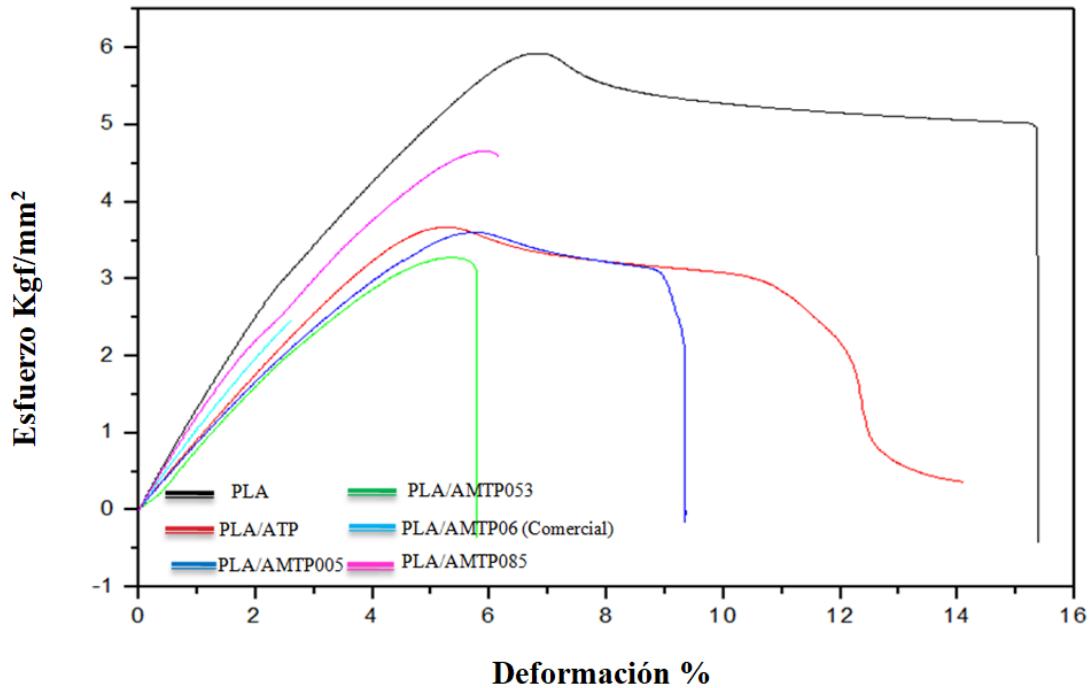


Figura 18. Gráfico de Esfuerzo & Deformación de las distintas muestras.

La **Figura 19** muestra los valores del Módulo de Young del PLA, de las mezclas de PLA/ATP y PLA/AMTP. Podemos observar que el módulo del PLA es de $\sim 139 \text{ Kg/mm}^2$, cuando mezclamos el PLA con el ATP y el AMTP con DS que van de 0.005 a 0.53 disminuye el valor del Módulo de Young entre 95 y 100 Kg/mm^2 , esto ocurre porque con la incorporación del ATP y el AMTP en el PLA el material se vuelve más suave. El valor del módulo aumenta conforme aumenta el DS, ya que en estas mezclas ya es evidente la miscibilidad, por lo que hay una mejora de la adhesión interfacial y el material vuelve a recuperar esa rigidez, por estar razón existe un aumento en el módulo. Estos valores del módulo de Young nos sugieren que probablemente la mezcla de PLA/AMTP085 tenga mayor grado de miscibilidad que el PLA/AMTP06.

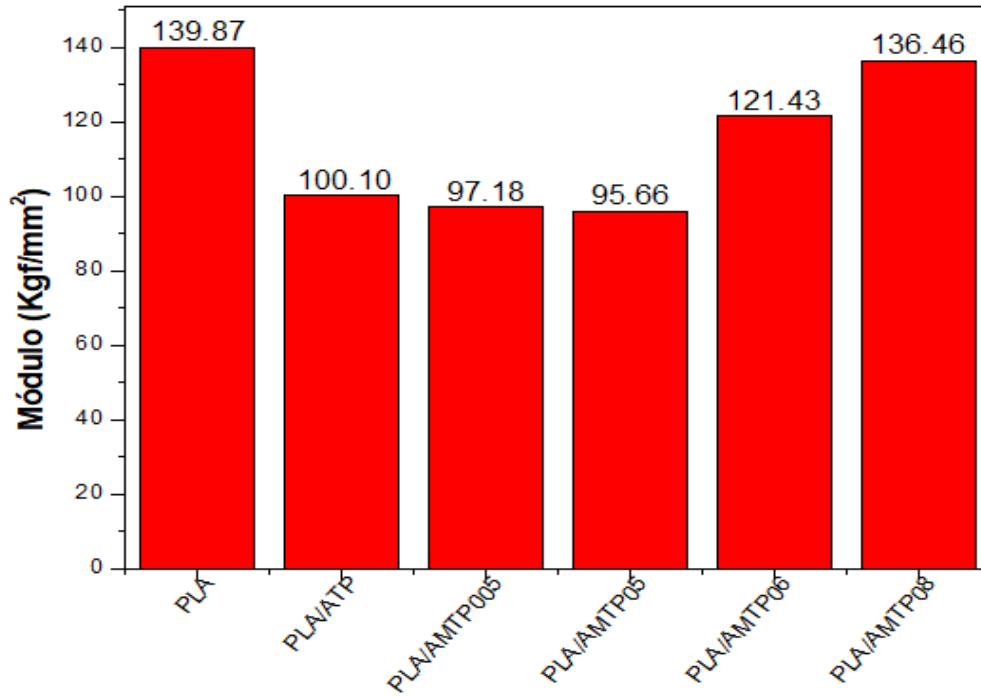


Figura 19. Gráfico de comparación de Módulos entre las distintas muestras.

Conclusiones

- ✓ Se logró en este trabajo modificar el almidón granular utilizando AnAc y llevando a cabo la reacción en medio básico.
- ✓ Esta reportado que con el aumento del tiempo de reacción y la concentración del AnAc aumentaba el DS. En éste trabajo se encontró que existe un tiempo máximo de reacción donde sí aumenta el DS, sin embargo, a tiempos de reacción mayor el DS disminuye.
- ✓ Se logró plastificar los almidones acetilados hasta un DS de 0.85 de la misma manera que se plastificó el almidón nativo. Con la variación de los valores de DS podemos concluir que a medida que aumenta el DS de los almidones acetilados en este trabajo, disminuye la Tg.
- ✓ Los análisis de DSC de las mezclas de PLA/AMTP mostraron una disminución de la Tg del PLA de 55°C aproximadamente, debido a que parte de la glicerina plastifica al PLA. Este fenómeno de plastificación enmascara la evidencia de miscibilidad en los sistemas de PLA/AMTP preparados en este trabajo. Solamente en los casos de las mezclas de PLA/AMTP085 y PLA/AMTP06 se pudo evidenciar la miscibilidad entre los segmentos acetilados del AMTP y el PLA, siendo el caso más evidente en el caso del almidón acetilado comercial.
- ✓ Con respecto a la transparencia, a medida que aumenta el DS aumenta la transparencia de las mezclas de PLA/AMTP.
- ✓ Conforme aumenta el DS aumenta el tamaño de las partículas de AMTP en las mezclas de PLA/AMTP. Las mezclas con mayor tamaño de partículas son las preparadas con el almidón acetilado comercial y el almidón acetilado con DS igual a 0.85, sin embargo, estas son las únicas que muestran adhesión interfacial. El aumento del tamaño de las partículas reduce la elongación a la ruptura de las

mezclas de PLA/AMTP. La presencia de la adhesión en la interfase de las mezclas de PLA/AMTP produce un aumento en el Módulo de Young.

Bibliografía

- [1] Tharanathan R. 2003. Biodegradable films and composite coating: past, present and future. *Food Science and Technology*. 14:71-78.
- [2] Hoover, R. S. Effect of cross- linking on functional propertier of legume starches. *Starch/Starke*. 38, 0149-155(1986).
- [3] De Graaf, R. A., A. P. Karman y L. B. Janssen, Material properties and glass thermoplastic starches after extrusion processing, *Starch/ Stärke*, 55, 80-86 (2003).
- [4] Kruiskamp, P. H., A. L. M. Smits., J. J. G. Van Soest. y J. F. G. Vliegenthart. The influence of plasticizer on molecular organisation in dry amylopectin measured by differential scanning calorimetry and solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Ind. Microbiol. Biot.*, 26, 90-93 (2001).
- [5] Shamekin, S., P. Myllärihen., K. Poutanen. y P. Forssell, Film formation properties of potato starch hydrolysates, *Starch/Stärke*, 54, 20-24 (2002).
- [6] Forssell, P., J. Mikkilä., G. Moates. y R. Parker, Phases and glass transition behaviour of concentrated barley starch-glicero-water mixtures, a model for thermoplastic starch, *Carbohydrate Polymers*, 34, 275-282 (1997).
- [7] Aichholzer, W. y H. G. Fritz, Rheological characterization of thermoplastic starch materials, *Starch/ Stärke*, 50, 77-83 (1998).
- [8] Thiré, M. S. M. R., A. R. Simao. y T. C. Andrade, High resolution imaging of the microstructure of maize starch films, *Carbohydrate Polymers*, 54, 149-158 (2003).
- [9] Wang, N., Yu, J., Chang, P., & Ma, X. Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly (lactic acid) blends. *Carbohydrate Polymers*, 71, 109-118 (2008).
- [10] Martin, O., & Avérous, L. Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, 42, 6209-6219 (2001).
- [11] Rodriguez, G., F. J., B.A. Ramsay, and B.D. Favis, Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content. *Carbohydrate Polymers*, 2004. 58 (2): p. 139-147.

- [12] Zhao, J.; Wistler, R. L. Spherical aggregates of starch granules as flavor carriers. *Food Technology*, v. 48, n. 7, p. 104-105, (1994).
- [13] Knutson, C. A.; Grove, M. J. Rapid method for estimation of amylose in maize starches. *Cereal Chemistry*, v. 71, n. 5, p. 469, (1994).
- [14] Guan, J.; Hanna, A. M. Extruding foams from corn starch acetate and native corn starch. *Biomacromolecules*, v. 5, p. 2329-2339, (2004).
- [15] Morton R. W. y Solarek D. (1984). Starch derivatives: Production and uses. In: *Starch Chemistry and Technology*, (R. L. Wistler, J. N. BeMiller, y E. F. Paschall, eds.), Pp. 311- 366. Academic Press, New York.
- [16] Kuakpetoon, D. y Wang, Y.J. (2006). Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylose content. *Carbohydrate Research* 341 (11), 1896-1915.
- [17] Zamudio-Flores, P.B., Bello-Pérez, L.A., Vargas Torres, A., Hernández-Uribe, J.P. y Romero Bastida, C.A. (2007). Partial characterization of films prepared with oxidized banana starch. *Agrociencia* 41, 837-844.
- [18] Singh, N.S. y Singh, N. Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars. *Journal of Food Engineering* 70, 117-127. (2005).
- [19] Sánchez-Rivera, M.M. y Bello-Pérez, L.A. Effect of temperature in the oxidation reaction of banana starch (*Musa paradisiacal* L.). Activation energy determination. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 7 (3), 275- 281. (2008).
- [20] M Jarowenko, CT Van Buren, w CKramer et al. *Transplantation*; 42:311-2. (1986).
- [21] Graaf, R. A., Broekroelofs, G. A., Janssen, L. P. B. M., & Beenackers, A. A. C. M. (1995). The kinetics of the acetylation of gelatinised potato starch. *Carbohydrate Polymers*, 28, 137 e1 44.
- [22] Xu, Y., Miladinov, V., & Hanna, M. A. Synthesis and characterization of starch acetates with high substitution. *Cereal Chemistry*, 81, 735 e 740. (2004).

- [23] Chen, L., Li, X., Li, L., & Guo, S. Acetylated starch-based biodegradable materials with potential biomedical applications as drug delivery systems. *Current Applied Physics*, 7 S1, e 90 e 93. (2007).
- [24] Elomaa, M., Asplund, T., Soininen, P., Laatikainen, R., Peltonen, S., Hyvärinen, S., et al. Determination of the degree of substitution of acetylated starch by hydrolysis, ¹H NMR and TGA/IR. *Carbohydrate Polymers*, 57, 261 e 267. (2004).
- [25] Heins, D., Kulicke, W. M., Käuper, P., & Thielking, H. Characterization of acetyl starch by means of NMR spectroscopy and SEC/MALLS in comparison with hydroxyethyl starch. *Starch/Stärke*, 50, 431e437. (1998).
- [26] Santayanon, R., & Wootthikanokkhan, J. Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of the starch-blended polyester polyurethane. *Carbohydrate Polymers*, 51, 17 e 24. (2003).
- [27] Xu, Y., & Hanna, M. A. (2005). Preparation and properties of biodegradable foams from starch acetate and poly (tetramethyleneadipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers*, 59, 521e529. (2005).
- [28] Miladinov, V. D., Hanna, M. A., Starch esterification by reactive extrusion., *Industrial Crops and products*, Vol. 11, pp. 51- 57. (2000).
- [29] Södergård, A. y Stoltz, M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Program in polymer science (Oxford)*. 27: 1123-1163. (2002).
- [30] Mali, S.; Karam, L. B.; Ramos, L. P.; Grossmann, M. V. E. Relationships among the composition and physicochemical properties of starches with the characteristics of their films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Easton, v. 52 n. 25, p. 7720-7725. (2004).
- [31] J.F. Mano, D. Koniarova, R.L. Reissn, Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 14 127–135. (2003).
- [32] J.L. Luche, *Synthetic Organic Chemistry*, Plenum Press, New York, USA, (1999).
- [33] Van Tuil R., Fowler P., Lawther M. y Weber C. J. (2000). Properties of biobased packaging materials. In: *Biobased packaging materials for the food industry. Status and*

perspectives. Weber, C.J. (Ed). Frederiksberg: KVL Department of dairy and food science. pp. 13-44.

[34] Inkinen, S., Hakkarainen, M., Albertsson, A. C. y Södergard, A. From lactic acid to poly (lactic acid) (PLA): characterization and analysis of PLA and its precursors. *Biomacromolecules*. 12 (3): 523-532. (2011).

[35] Huang, S. J. (2005). Poly (lactic acid) and copolyesters. En: *Handbook of biodegradable polymers*. Bastioli, C. (Ed.). Rapra technology Ltd Shawbury. UK. pp. 287-301.

[36] Korhonen, O. Evaluation of novel starch acetate-diltiazem controlled release tablets in healthy human volunteers. vol. 95.p. 515. . (Marzo 2004).

[37] Amass, W., Amass, A. y Tighe, B. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. *Polym International*. 47: 89-144. (1998).

[38] Auras, R., Harte, B. y Selke, S. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular bioscience*. 4 (9): 835-864. (2004a).

[39] Kirby y col, A.R., S.A. Clark, R. Parker, A.C. Smith, The deformation and failure behavior of wheat starch plasticized with water and polyols *J. of Materials - Sci.*, (1993) 28: 5937 - 5942. (1993).

[40] Shogren 1993 Shogren, R. L. Effect of moisture content on the melting and subsequent physical aging of cornstarch, 19: 83-90. (1993).

[41] Rodríguez- González y col 2003b, B.A. Ramsay, y B.D. Favis. Influence of melt drawing on the morphology of the one and two-step processed LDPE/thermoplastic starch blends. *Adv. Polym. Technol*. 22: 297. (2003b).

[42] Kaiarnbur y col, y S.S.H. Rizvi. An overview of starch- based plastic blends from reactive extrusion. 1 of *Plastic Film and Sheeting* 22: 39-57. (2006).

[43] SI-Pierre y col, N., B.D. Favis, B.A. Ramsay, J.A. Ramsay and H. Verhoogt. Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends. *Polymier* 38: 647-655. (1997).

[44] Bikiaris y col, D., J. Prinos, y C. Panayiotou. Effect of EAA and starch on the thermooxidative degradation of LDPE. *Polym. Degrad. Stab*. 56:1. (1 997a).

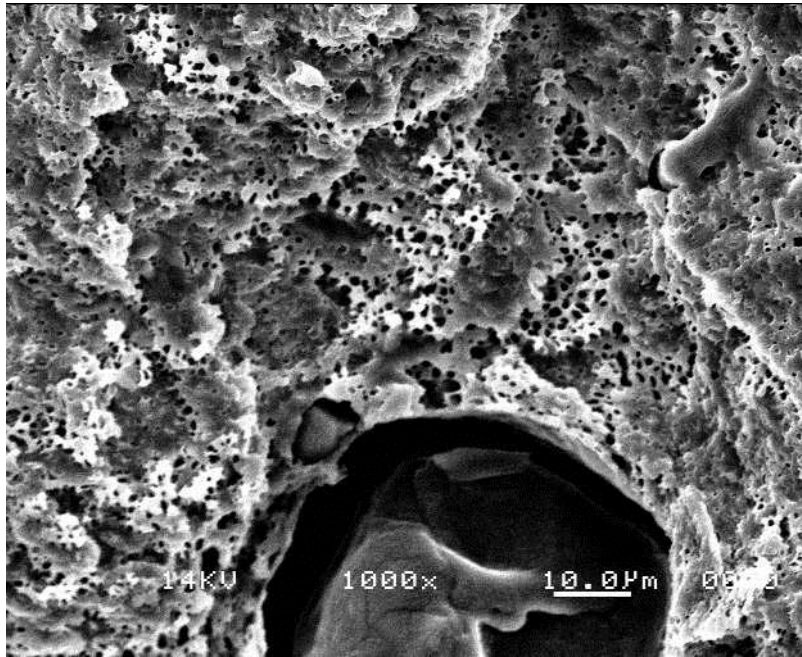
- [45] Bikiaris y col, D., J. PHnos, y C. Panayiotou. Effect of methyl methacrylate-butadiene styrene copolymer on the termoxidation and biodegradation of LDPE/plasticized starch biends. *Polym. Degrad. Stab.* 58: 215. (1997b).
- [46] Avérous y col, Avérous, L., Fauconnier, N., Moro, L., Fringant, C., Biends of thermoplastic starch and polyesteramide: Processing and properties. *Journal of Applied Polymer Science* 76: 1117-1128. (2000).
- [47] Favis y Chalifoux 1988/ Favis, B.D., y P. Chalifoux. Influence of composition on the morphology of polypropilene/polycarbonate biends. *Polymer*, 29: 1761-1767. (1988).
- [48] Schwach, E., Luc Six, J., &Avérous, L. Biodegradable Based on Starch and Poly (Lactic Acid): Comparison of Different Strategies and Estimate of Compatibilization. *Polym Environ*, 16, 386-297. doi: 10.1007/s10924-008-0107-6. (2008).
- [49] Plastics Europe. *Plastics Facts*. Bruselas: Plastics Europe. (2016).
- [50] Stagner, J.D., A, V.; Narayan, R.; Beleia, A Thermo plasticization of High Amylose Starch by Chemical Modification Using Reactive Extrusion. *PolymEnviron*. 19: p. 589-597. (2011).
- [51] Meneses, J.C., C. M.; Valencia, G, M. F, Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. *EIA*, 8: p. 57-67. (2007)
- [52] Kaseem, M.H., K.; Deri, F, Thermoplastic Starch Blends: A Review of Recent Works. *Polymer Science*. 54: p. 165-176. (2012)
- [53] Zhang, Y. and J.H. Han, Crystallization of High-Amylose Starch by the Addition of Plasticizers at Low and Intermediate Concentrations. *Journal of FoodScience*, 75(1): p. N8-N16. (2009).
- [54] Avilés, G.R., Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. *Ingeniería y Ciencia-ing. cienc*, 2(4): p. 5- 28. (2006).
- [55] Michel A. Huneault, Hongbo Li. Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. (2007).
- [56] Wang, L. W. Structures and physicochemical properties of acid thinned corn, patato and rice starke . 53, 570-576. (2001).
- [57] Auras R, Harte B, Selke S. *Macromol Biosci*; 4: 835 e 64. (2004).
- [58] Buléon, A., et al., Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 23(2): p. 85-112. (1998).
- [59] Roma "Organización de las naciones unidas para la agricultura y la alimentación". From www.fao.org/docrep/010/a1028s/a1028s00.htm. (2007).

- [60] THIRE, R., SIMAO, R. and ANDRADE, C. Investigation of the Surface Morphology of Plasticized Corn starch Films, *Act Microscopic*, 12 (1), p. 175-179. (2003).
- [61] MALL, L., SAKANAKA, F. and YAMASHITA, M. Water sorption and mechanical properties of cassava.
- [62] Hoseney R.C., Zeleznak K.J. y Yost D.A. A note the gelatinization of starch. *Starch/ Strake*. 38: 407-409. (1986).
- [63] Tang H., Watanabe K. Mitsunaga T Characterization of storage starches from quinoa, barley and adzuki seeds. *CarbohydPolym*. 49: 13-22. (2002).
- [64] Bernal L. y Martínez B.E. Una nueva visión de la retrogradación del almidón. *Revista del centro de investigación Universidad La Salle*. 7(25): 77-90. (2006).
- [65] PEÑARANDA CONTRERAS, Oscar Iván; PERILLA PERILLA, Jairo Ernesto y ALGECIRA ENCISO, Néstor Ariel. Revisión de la modificación química del almidón con ácidos orgánicos. En: *Revista Ingeniería e Investigación*. Diciembre, vol. 28. no. 3. p 47-52. (2008).
- [66] Diop, C. I. K., Li, H. L., Xie, B. J., & Shi, J. Impact of the catalytic of iodine on the granule morphology, crystalline structure, thermal properties and water solubility of acetylated corn (*Zea mays*) starch synthesized under microw ave assistance. *Industrial Crops and Products*, 33, 302–309. (2011).
- [67] Rytin, E., Nguyen, J., Wang, X., Kissel, T. Biodegradable polymeric nanocarriers for pulmonary drug delivery, *Expert Opinion on Drug Delivery*, 5(6), 629-639. (2008).
- [68] Rosana Colussi a, Shanise Lisie Mello El Halal a, Vania Zanella Pinto a, Josiane Bartz a, Luiz Carlos Gutkoski b, Elessandra da Rosa Zavareze a, Alvaro Renato Guerra Dias., (2015).
- [69] Josiane Bartz, Jorge Tiago Goebel, Marcos Antônio Giovanaz, Elessandra da Rosa Zavareze, Mano el Artigas Schirmer, Alvaro Renato Guerra Dias Acetylation of barn yard grass starch with acetican hydrid eunde rioid inecatalysis. (2015).
- [70] Mario Enríquez C, Velasco M. Vicente Ortiz G. Composición y Procesamiento de Películas Biodegradables Basadas en Almidón. (2012).
- [71] Dandan Wua,b, Ying Tana, Lijing Hana, Huiliang Zhanga, Lisong Donga, Preparation and characterization of acetylated maltodextrin and its blend with poly (butylene adipate-co-terephthalate) (2018).

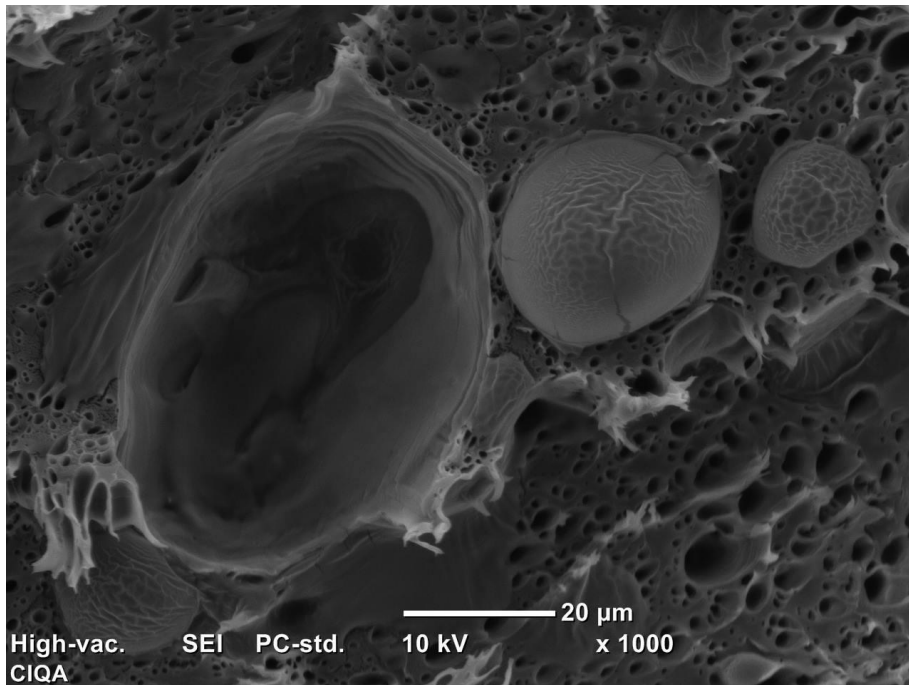
- [72] BASTIOLI, C., BELLOTTI, V. and MONTINO, A. Biodegradable polymeric compositions based on starch and thermoplastic polymers. US5292782. U.S. PTO. (1994).
- [73] ZHOU, Y., WANG, L., LI, D., YAN, P., LI, Y., SHI, J., CHEN, X.D. and MAO, Z. Effect of sucrose on dynamic mechanical characteristics of maize and potato starch films. *Carbohydrate Polymers*, 76 (1), p. 239-243. (2009).
- [74] CELLI, A. SCANDOLA, M. Thermal-Propierties and physical aging of Poly (L-Lactid Acid), *Polymers* 33, 2699–2703, (1992).
- [75] Chemical Market Reporter- Volume 260 **No.8**.
- [76] Guilbert, S. y Gontard, N. Agro-polymers for adible and biodegradable films: review of agricultural polymeric materials, physical and mechanical characteristics. En *Innovations in Food Packaging* (pags. 263-276). Oxford: Elsevier Academic. (2005).
- [77] *Iniciación a la química de los plásticos*, Gnauk y Frundt, Hansel editorial. Barcelona, (1995).
- [78] Bruno Felipe Bergel, Luana Machado da Luz, Ruth Marlene Campo manes Santana Effect of poly (lactic acid) coating on mechanical and physical properties of thermoplastic starch foams from potato starch. (2018).
- [79] Bastioli, C. Starch-based technology y poly (lactic acid and copolyesters. In: *Handbook of Biodegradable Polymers*, (C. Bastioli y S.J. Huang, Ed.), Pp. 257-294. Rapra Technology, UK. (2005).
- [80] Zhu, R. Preparation of maleic anhydride grafted pla and its compatibilization ectos on pla/soy protein composites. Tesis de Maestría en Ciencia de Materiales, Universidad del Estado de Washington, USA. (2011).
- [81] Ricardo Andrés Mendoza Quiroga. Adhesive properties of mixtures termoplastified cassava starch and polylactic acid (TPS / PLA). (2011).
- [82] Pedroso and D. S. Rosa. Mechanical, termal and morphological characterization of recycled LDPE/corn starch blends. *Carbohydrate Polymers*, 59, pp. 1-9
- [83] Willemse, R. C., de Posthuma, B. A., van Dam, J., &Gotsis, A. D. Cocontinuous morphologies in polymer blends: a new model. *Polymer*, 39 (24), 5879-5887. (1998).
- [84] Huneault, M. y Li, H. Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. *Polymer* 48, 270-280. (2007).

- [85] Ulery, B. D., Nair, L. S., Laurencin, C. T. Biomedical Applications of Biodegradable Polymers, *Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49.832–864. (2011).
- [86] Robertson, G., State-of-the-art biobased food packaging materials. En E. Chiellini (Ed.), *Environmentally compatible food packaging* (pp. 3-28). Cambridge, UK: Wood head Publishing Ltd. (2008).
- [87] Tena, Salcido., Estudio de la biodegradabilidad de mezclas de LDPE/Almidón Termoplástico. (2007).
- [88] Soares, J.S., Moore, J.E., Rajagopal, K.R. Constitutive Framework for biodegradable polymers with applications to biodegradable stents, *ASAIO Journal*, 54(3), 295-301. (2008).
- [89] Tovar, B.T., Caracterización morfológica y térmica del almidón (*Zea mays*) obtenido por diferentes métodos de aislamiento Universidad Autónoma de Estado de Hidalgo Pachuca de Soto. (2008).
- [90] Faostat. Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAO Database. Roma, Italy, (2001).
- [91] Wurzburg, O. Modified starches properties and uses. *Cross-linked starches*, 41-53. (1986).
- [92] Brumovsky, L. A. Química de los Polímeros. Universidad Nacional de Misiones. (2014).
- [93] Betancur-Ancona, D., Chel-Guerrero, L. y Canizares-Hernández E. Acetylation and characterization of *Canavalia ensiformis* starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45, 378-382. (1997).
- [94] Aspinal, G. O. "The Polysaccharides." 3. (1983).
- [95] Delpeuch, F. and J. C. Favier "Caractéristique des amidons de plantas alimentaires tropicales: action de l'alpha-amylase, gonflement et solubilité. ." *Ann. Technol. Agric* 29 (1): 53-67. (1980).

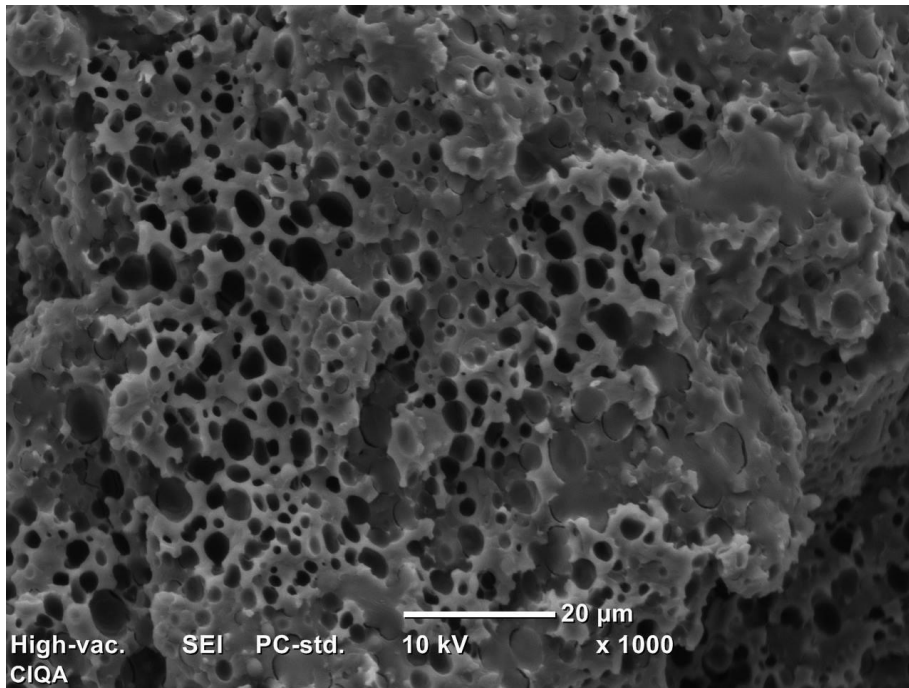
Anexos



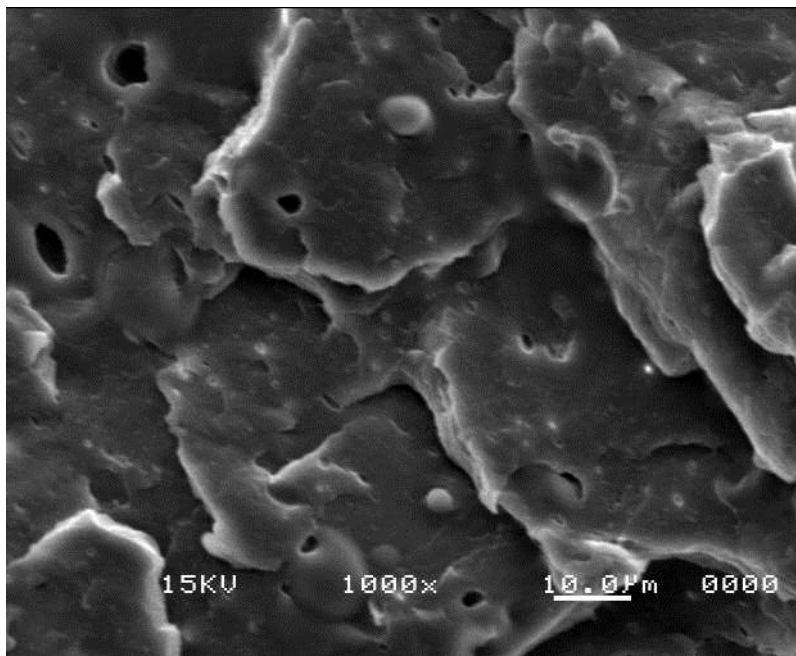
SEM de PLA/ATP



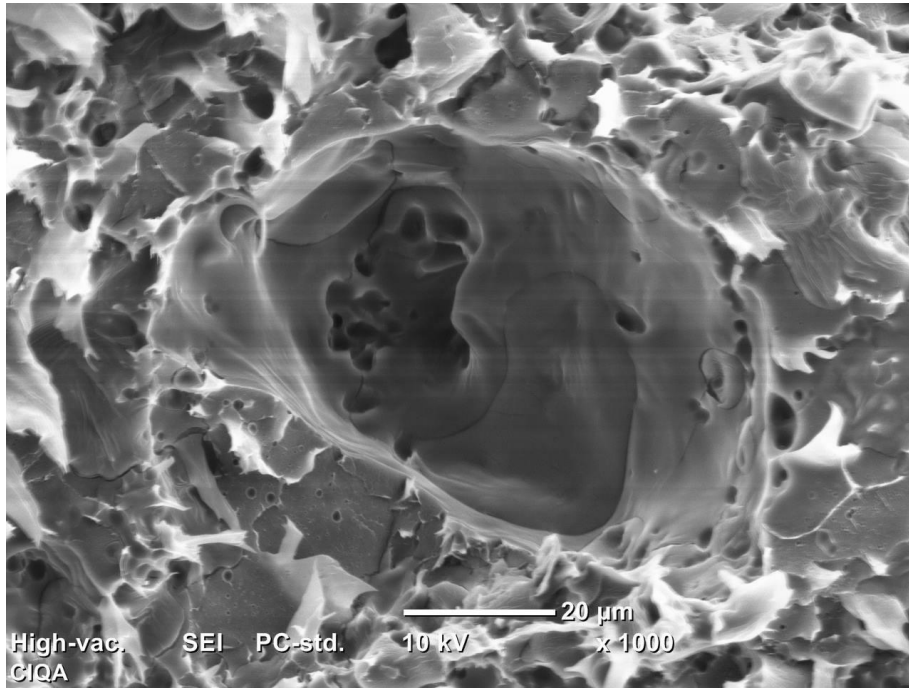
SEM del PLA/AMTP005



SEM del PLA/AMTP053



SEM del PLA/AMTP085



SEM del PLA/AMTP06(Comercial)